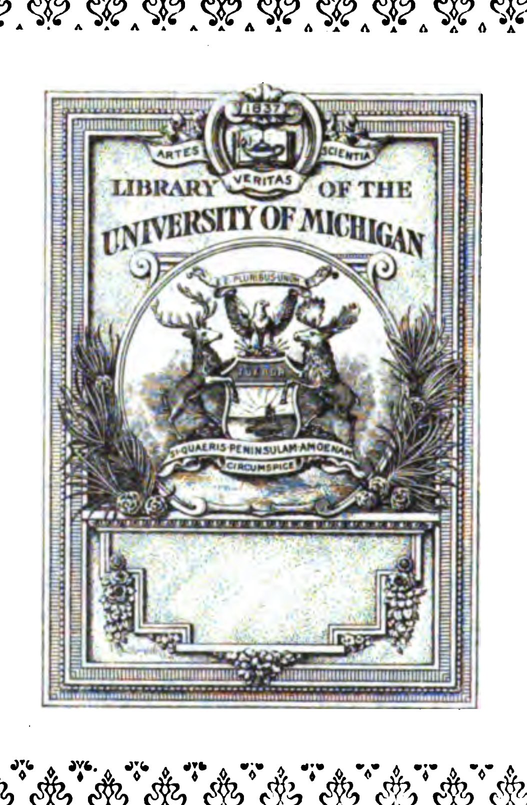
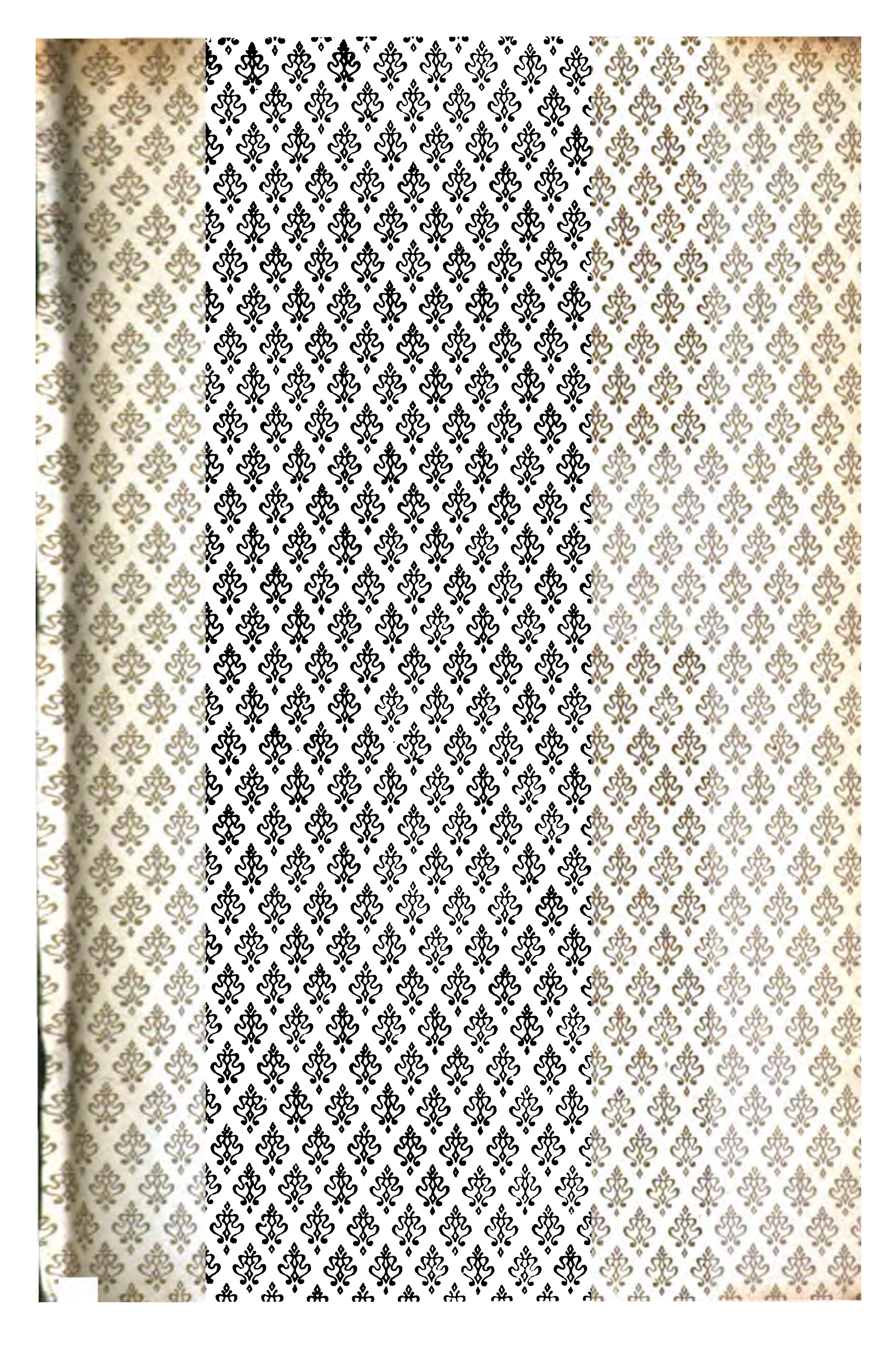

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE





# JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

# CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

**Elektrochemie und Gewerbestatistik**

für das Jahr

# 1902.

XLVIII. Jahrgang oder Neue Folge XXXIII. Jahrgang.

Bearbeitet von

**Dr. Ferdinand Fischer**

Professor an der Universität in Göttingen.

(Jahrgang I bis XXV von R. v. Wagner.)

**1. Abtheilung: Unorganischer Theil.**

Mit 221 Abbildungen.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1903.

# Inhalt.

## I. Gruppe.

## Chemische Technologie der Brennstoffe.

(Seite 5 bis 113.)

(* bedeutet mit Abbildungen.)

## II. Gruppe.

## Metallgewinnung.

(Seite 114 bis 277).

## III. Gruppe.

## Chemische Fabrikindustrie.

(Seite 278 bis 443.)

## IV. Gruppe.

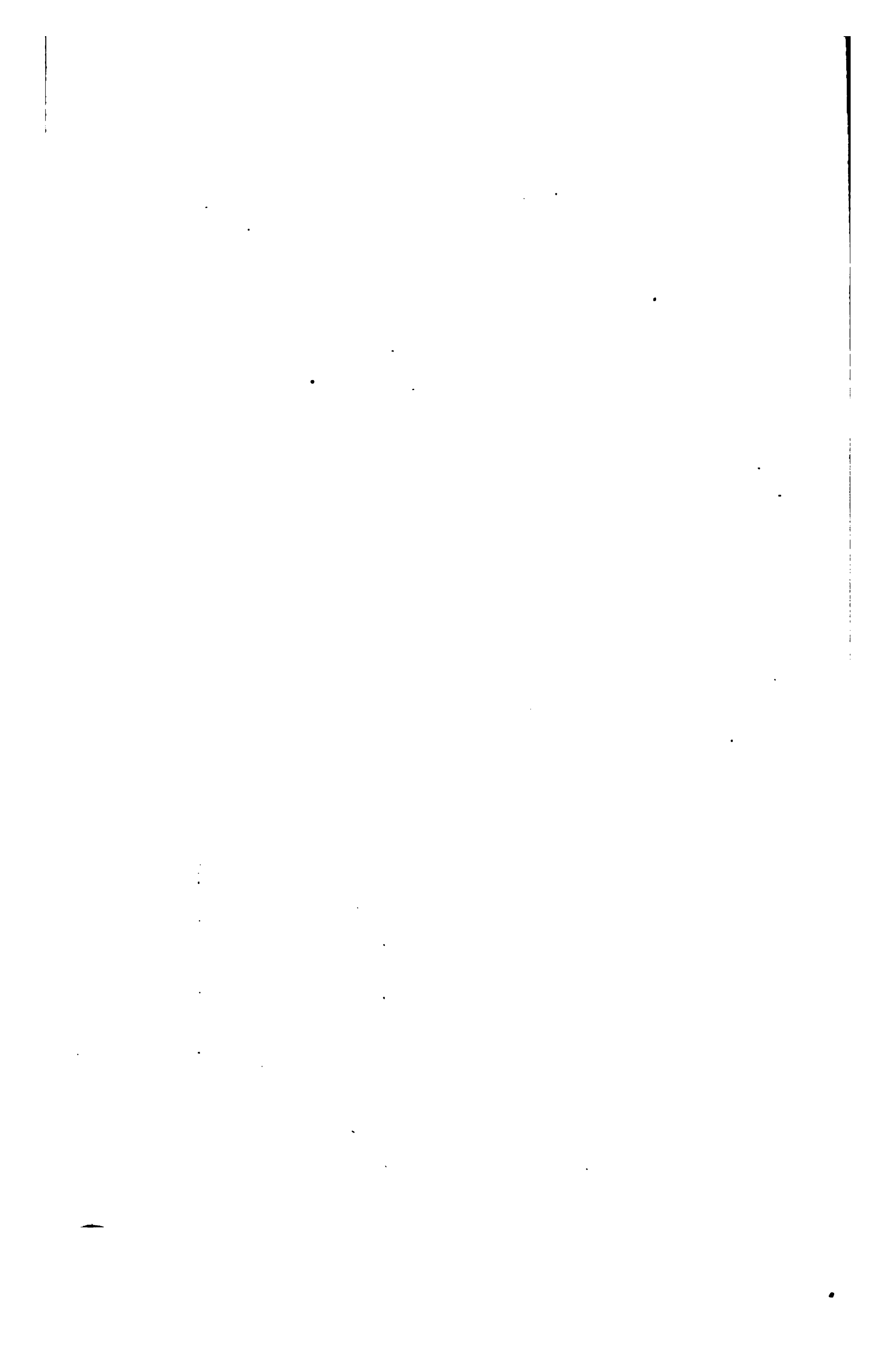
## Glas, Thon, Cement, Kalk.

(Seite 444 bis 490.)

## V. Gruppe.

## Apparate.

(Seite 491 bis 528.)



## Kurze Bezeichnungen der benutzten Zeitschriften.

| | |
|---|---|
| Acetylen (Halle) | *Acetyl.* |
| Analyst (The) (London) | *Anal.* |
| Annalen der Landwirthschaft | *Ann. Landw.* |
| — der Physik und Chemie (Wiedemann) | *Ann. Phys.* |
| — für Gewerbe und Bauwesen (Glaser) | *Ann. Glaser* |
| Annales agronomiques | *Ann. agr.* |
| — de chimie et de physique | *Ann. chim.* |
| — des Mines (Paris) | *Ann. min.* |
| — industrielles (Paris) | *Ann. ind.* |
| Apothekerzeitung (Berlin) | *Apoth.* |
| Archiv der Pharmacie | *Arch. Pharm.* |
| — für Hygiene | *Arch. Hygiene* |
| Archives de pharmacie | *Arch. ph.* |
| Bayrisches Brauer-Journal (Nürnberg) | *B. Brauer.* |
| Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt (München) | *Bayer. Ind.* |
| Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch (Wien) | *Bergh. J.* |
| Berg- und hüttenmännische Zeitung (Leipzig) | *Berghzg.* |
| Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft | *Ber. deutsch.* |
| Blätter für Zuckerrübenbau (Berlin) | *Bl. Zucker.* |
| Böhmische Bierbrauer (Der) | *Böhm. Bier.* |
| Braunkohle | *Braunk.* |
| Brewer's Journal (The) | *Brew. J.* |
| Bulletin de l'Académie royale de Belgique | *Bull. Belg.* |
| — de l'Association belge des Chimistes | *Bull. Assoc.* |
| — de la Société chimique de Paris | *Bull. chim.* |
| — - - - d'Encouragement (Paris) | *Bull. encourag.* |
| — - - - ind. de Mulhouse | *Bull. Mulh.* |
| — - - - ind. de Rouen | *Bull. Rouen.* |
| — - - - de l'industrie minérale (St. Etienne) | *Bull. min.* |
| — - - Station agricole exp. de Gembloux | *Bull. Gembl.* |
| Bulletinul Soc. de Sciinte Fizice Bucuresci | *Bull. Fizice.* |
| Centralblatt für Bakteriologie, 2. Abtheil. | *C. Bakt.* |
| — für die Textilindustrie (Berlin) | *Centr. Text.* |
| Chemical News (The) (London) | *Chem. N.* |
| Chemikerzeitung | *Chemzg.* |
| Chemische Industrie (Die) | *Chem. Ind.* |
| Chemisches Centralblatt | *Chem. Centr.* |
| Chemische Revue | *Chem. Rev.* |
| Chemische Zeitschrift (Leipzig) | *Chem. Zft.* |
| Comptes rendus (Paris) | *C. r.* |
| Comptes rendus de la Société de l'industrie minérale (St. Etienne) | *C. miner.* |
| Corps gras industriels (Les) | *Corps gras* |

| | |
|---|---|
| Deutsche Bierbrauer (Der) | *D. Bierbr.* |
| — Chemikerzeitung | *D. Chemzg.* |
| — Kohlenzeitung | *D. Kohlen.* |
| — Zuckerindustrie (Die) (Berlin) | *D. Zucker.* |
| Dingler's polytechnisches Journal | *Dingl.* |
| Elektrochemical Industry | *Elektr. Ind.* |
| Elektrochemische Zeitschrift | *Elektrochem.* |
| Elektrotechnisches Echo | *Elektr. Echo.* |
| Elektrotechnische Zeitschrift (Berlin) | *Elektrotechn.* |
| Engineer (London) | *Engineer* |
| Engineering (London) | *Engineering* |
| — and Mining Journal (New-York) | *Eng. Min.* |
| Färberzeitung | *Färbz.* |
| Fischer's Jahresbericht ü. d. Leistungen d. chem. Technologie | *J.* |
| Gambrinus (Wien) | *Gambr.* |
| Gasmotorentechnik (Berlin) | *Gasmot.* |
| Gastechniker (Wien) | *Gastechn.* |
| Gasworld (The) (London) | *Gasw.* |
| Gazzetta chimica italiana | *Gazz. ital.* |
| Génie civil (Le) (Paris) | *Génie* |
| Gerber (Der) | *Gerber* |
| Glückauf (Essen) | *Glf.* |
| Hopfenlaube (Die) | *Hopfenl.* |
| Hopfenzeitung (Allgemeine) | *Hopfzg.* |
| Hydrotekt (Der) (Berlin) | *Hydr.* |
| Industries & Iron (London) | *Industries.* |
| Iron Age (The) (New-York) | *Ironag.* |
| Jern-Kontorets Annaler (Stockholm) | *Jernk.* |
| Journal des fabricants de sucre et des destillateurs | *J. sucre.* |
| — de pharmacie et de chimie | *J. pharm.* |
| — der russisch phys.-chemischen Gesellschaft | *J. russ.* |
| — für Gasbeleuchtung | *J. Gasbel.* |
| — für Landwirthschaft | *J. Landw.* |
| — für praktische Chemie | *J. prakt.* |
| — of Gaslighting | *J. Gaslight.* |
| — of the American Chemical Society (Easton) | *J. Amer.* |
| — of the Chemical and Metallurgical Society of South Africa (Johannesburg) | *J. Metall.* |
| — of the Chemical Society | *J. Soc.* |
| — of the Franklin Institute (Philadelphia) | *J. Frankl.* |
| — of the Society of Arts | *J. Arts* |
| — of the Society of Chemical Industry (London) | *J. Chemical* |
| — of the Society of Dyers and Colourists | *J. Colour.* |
| — of the Iron and Steel Institute | *J. Iron* |
| Landwirthschaftliche Jahrbücher (Berlin) | *Landw. Jahrb.* |
| — Versuchsstation (Die) | *Landw. Vers.* |
| Liebig's Annalen der Chemie | *Lieb. Ann.* |
| Metallotechnische Revue (Berlin) | *Metall. Rev.* |
| Milchzeitung | *Milchzg.* |
| Mittheilungen a. d. Königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin | *M. Berlin.* |
| — des bayrischen Gewerbemuseums | *M. bayer. G.* |
| — der Oesterr. Versuchsstation f. Brauerei in Wien | *M. Brauer.* |
| — des Technologischen Gewerbemuseums (Wien) | *M. Wien.* |
| Monatshefte für Chemie | *Monat. Chem.* |
| Monatsschrift für Textilindustrie (Leipziger) | *M. Textil.* |
| Moniteur scientifique (Paris) | *Mon. sc.* |
| Montan-Industrie-Zeitung (Ungarische) | *Montan* |

| | |
|---|---|
| Oesterreichs Wollen- und Leinenindustrie | *Oesterr. Woll.* |
| Oesterreichische Chemikerzeitung (Wien) | *Oesterr. Chemzg.* |
| — Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen | *Oesterr. Bergh.* |
| Oesterreichisch-Ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie (Wien) | *Oesterr. Zucker.* |
| Papierzeitung (Berlin) | *Papierzg.* |
| Pharmaceutische Centralhalle | *Ph. Centrh.* |
| — Rundschau (New-York) | *Ph. Rundsch.* |
| — Zeitung (Berlin) | *Pharmzg.* |
| — — für Russland | *Ph. Russ.* |
| Polytechnisches Centralblatt (Berlin) | *Pol. C.* |
| Proc. of the Royal Soc. of London | *Proc.* |
| Protokolle des Petersburger polytechnischen Vereins | *Prot. Petersb.* |
| Revue de chimie industrielle (Paris) | *Rev. ind.* |
| — de chimie analytique appliquée (Paris) | *Rev. anal.* |
| — universelle des Mines (Lüttich) | *Rev. univ.* |
| Rigasche Industriezeitung | *Riga Indzg.* |
| School of Mines Quarterly | *School Min.* |
| Schwäbische Bierbrauer (Der) | *Schwäb. Bier.* |
| Seifenfabrikant (Der) (Berlin) | *Seifenf.* |
| Société industrielle du Nord de la France | *Soc. France* |
| Sprechsaal (Der) | *Sprechs.* |
| Stahl und Eisen (Düsseldorf) | *Stahleisen* |
| Stazioni sperimentali agrarie italiane (Rom) | *Staz. ital.* |
| Stevens Indicator (The) (Hoboken) | *Stevens* |
| Sucrerie indigène (La) | *Sucr. ind.* |
| — belge | *Sucr. belg.* |
| Sugar cane | *Sugar* |
| Technische Blätter (Prag) | *Techn. Bl.* |
| Technologiste (Le) | *Technol.* |
| Technology Quarterly (Boston) | *Techn. Q.* |
| Tekniske Forening (Copenhagen) | *Tekn. For.* |
| Teknisk Tidskrift | *Tekn. Tids.* |
| Textile Colorist (Philadelphia) | *Text. Color.* |
| — Manufacturer | *Text. Man.* |
| Thonindustriezeitung | *Thonzg.* |
| Transact. of the American Inst. of Mining Engineers | *Transact.* |
| Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch | *Trudy russk.* |
| Verhandlungen des Vereins zur Beförderung d. Gewerbfleisses | *Verh. Gewerbfl.* |
| Veröffentlichungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes | *Ver. Gesundh.* |
| Vierteljahrsschrift (Deutsche) für öffentliche Gesundheitspflege | *V. öffent.* |
| Wasser (Das) | *Wasser.* |
| Weinlaube (Die) | *Weinlaube* |
| Western Brewer (The) (Chicago) | *West. Br.* |
| Wochenblatt für Papierfabrikation (Bieberach) | *W. Papier.* |
| Wochenschrift für Brauerei | *W. Brauer.* |
| Zeitschrift für angewandte Chemie | *Z. angew.* |
| — für analytische Chemie | *Z. anal.* |
| — für anorganische Chemie | *Z. anorg.* |
| — für Carbidfabrikation und Acetylenbeleuchtung | *Z. Carbid.* |
| — für physikalische Chemie | *Z. physik.* |
| — für physiologische Chemie | *Z. physiol.* |
| — für Biologie | *Z. Biol.* |
| — für Hygiene | *Z. Hyg.* |
| — für angewandte Mikroskopie | *Z. Mikrosk.* |
| — für öffentliche Chemie | *Z. öffentl.* |
| — für Farben- und Textil-Chemie | *Z. Farben.* |
| — für das gesammte Brauwesen | *Z. Brauw.* |

| | |
|---|---|
| Zeitschrift für Spiritusindustrie | *Z. Spirit.* |
| — für Zuckerindustrie in Böhmen | *Z. Böhmen* |
| — des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches | *Z. Zucker.* |
| — des Vereins akadem. geb. Zuckertechniker | *Z. akad.* |
| — (allgemeine) für Bierbrauerei und Malzfabrikation | *Z. Bierbr.* |
| — für die gesammte Kälteindustrie | *Z. Kälte.* |
| — für die gesammte Kohlensäure-Industrie | *Z. Kohlensäure* |
| — für die gesammte Textilindustrie | *Z. Textil.* |
| — für comprimirte und flüssige Gase | *Z. Gase* |
| — für Elektrochemie | *Z. Elektr.* |
| — des Vereins deutscher Ingenieure | *Z. Ingen.* |
| — des Oberschlesischen Berg- und Hüttenvereins | *Z. Oberschl.* |
| — für praktische Geologie | *Z. Geol.* |
| — der deutschen geologischen Gesellschaft | *Z. geologisch.* |
| — für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen | *Z. Bergh.* |
| — für Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel | *Z. Unters.* |

---

## Abkürzungen der Maasse, Gewichte u. s. w.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Meter | *m* | Hektokilogr. (100 k) | *hk* |
| Centimeter | *cm* | Kilogramm | *k* |
| Millimeter | *mm* | Gramm | *g* |
| Cubikmeter | *cbm* | Milligramm | *mg* |
| Hektoliter | *hl* | Hektowärmeeinh. (100 w) | *hw* |
| Liter | *l* | Wärmeeinheit | *w* |
| Cubikcentimeter | *cc* | Meterkilogramm | *mk* |
| Tonne (1000 k) | *t* | Pferdestärke | *Pf.* |

---

I. Gruppe.

# Chemische Technologie der Brennstoffe.

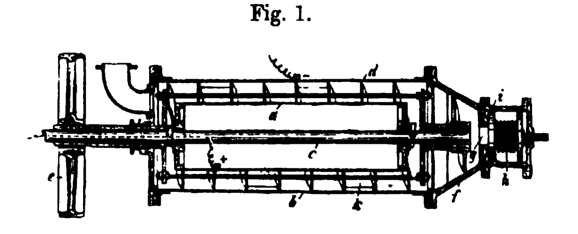
## Holz, Torf, Kohle, Koks.

Presse zum Entwässern von Torf von J. Estlander (D. R. P. Nr. 133 375); — Entwässern von Torf durch Schleudern nach H. Kerrinner (D. R. P. Nr. 131 055); — Mahlen von frisch gestochenem Torf nach H. Luedicke (D. R. P. Nr. 129 969); — Torfschneidemaschine von O. Strenge (D. R. P. Nr. 129 040).

Zum Entwässern von Torf und anderen Stoffen will Graf B. Schwerin (D. R. P. Nr. 124 509) diese Massen in unmittelbare Berührung mit beiden Elektroden bringen, damit die Flüssigkeiten vom positiven nach dem negativen Pol wandern. Man soll dies leicht z. B. in der Weise erreichen, dass man einen säulenförmigen Behälter benutzt, dessen durchlässiger Boden als Minuspol ausgebildet ist, während der positive Pol als belasteter Deckel auf der Materialsäule aufruht.

Nach dem Zusatzpat. D. R. P. Nr. 124 510 besteht der Apparat (Fig. 1) aus den beiden concentrisch in einander gesteckten, festliegenden cylindrischen Elektroden *a* (positiv) und *b* (negativ), von denen die letztere mit Filterwänden versehen bez. siebartig gelocht ist, und einer zwischen denselben um die festliegende Achse *c* rotirenden Schnecke

Fig. 1.



*d*, welche von einer Riemscheibe *e* ihren Antrieb erhält. Am Auslassende des Apparates ist an den äusseren Cylinder, davon gehörig isolirt, ein undurchlässiger Kegelstutzen *f* mit centraler Oeffnung *g* gesetzt, welche eine auf gewünschten Atmosphärendruck einstellbare Feder *h* vermittels der Scheibe *i* geschlossen zu halten bestrebt ist, zu dem

Zweck, die Berührung des Gutes mit den Elektroden zu sichern. Ausserdem sind an der Schnecke noch Kratzer *k* angeordnet, welche das Gut wiederholt von der negativen Elektrode nach der positiven bez. von der positiven nach der negativen Elektrode ablenken.

Nach dem ferneren Zusatz D. R. P. Nr. 128 085 besteht der Apparat aus einem Kasten nach Art der bekannten Streichkasten für Torf, von dem er sich nur dadurch unterscheidet, dass sein Boden elektrisch leitend und zugleich durchlässig für Flüssigkeit gestaltet ist. Der Kasten wird mit dem durch Vermahlen des nassen Torfes erhaltenen Torfschlamm gefüllt und mit seinem Boden an den negativen Pol einer Stromquelle gelegt. Die Verbindung mit dem positiven Pol der letzteren wird an der Oberfläche des eingestrichenen Torfes, z. B. durch aufliegende Bleche, herabhängende und auf dem Torf ruhende Ketten u. s. w. hergestellt. Wird der Stromkreis geschlossen, so stellt sich ein lebhafter Flüssigkeitsaustritt durch den Boden des Kastens ein, während der Torfschlamm in den einzelnen Abtheilen sich allmählich zusammenzieht und sich zu dichten, lose liegenden, stapelförmigen Ziegeln formt, welche nur noch einer verhältnissmässig geringen Nachtrocknung bedürfen. (Kosten?)

Im ferneren Zusatzpat. D. R. P. Nr. 131 932 besteht die Einrichtung aus einem Zellenaufbau aus über einander angeordneten Wellblechröhren, welche die mit einem durchlässigen, als negative Elektrode wirkenden Boden versehenen Materialkästen aufnehmen, wobei oberhalb der Wellblechböden, die eventuell die elektrische Verbindung der Materialkästenböden vermitteln können, plattenförmig gestaltete positive Elektroden in der Art beweglich angeordnet sind, dass sie zusammen gehoben und gesenkt werden können und in der gesenkten Lage jede Platte für sich dem Schwinden des Materials folgen kann (?).

Zum Entwässern von Torf will Whittington Peat Coal Syndicate ein Gemenge von Kalk, Zucker, Kalisalpeter und Russ beimischen; es soll dadurch gelingen, einem etwa 86 Proc. Wasser enthaltenden Rohtorfe dieses bis auf einen Rest von 15 Proc. zu entziehen (?).

Zur Herstellung von Torfbriketts wird nach Graf Schwerin und H. Kerrinner (D. R. P. Nr. 117 152) der zerkleinerte Torf bei einer Temperatur unter 80° getrocknet, bis er ungefähr 60 Proc. Wasser, aber nicht weniger, enthält, und dann gepresst.

Die Herstellung von Presstorf bespricht G. Kroupa (Oesterr. Bergh. 1902, 57).

Torfmoore in Schweden besprechen Andersson und Dillner (Oesterr. Bergh. 1902, 102). Das Mosjömoor in Nerike zeigt z. B. folgende Lagerreihe: 1. Weisstorf, 0,9 m mächtig; 15 bis 20 cm unter der Oberfläche ist das Moos fast unvermodert, der unterste Theil dieses Torfs enthält viel wenig veränderte Reste von Erisphorum vaginatum; das ganze Lager besteht aus Sphagnum acutifolium. — 2. Fetttorf mit viel Erisphorumwurzeln bildet das Uebergangslager. — 3. Carextorf, 2,5 m mächtig; die obersten 70 cm sind frei von Holz-

resten; darunter im Torf viel Nadel- und Laubstubben; die Wurzeln durchdringen den darunterliegenden Torf 1,0 bis 1,5 m tief. Tiefer beginnt ein zäher Torf aus Wurzelfasern von Halbgras, aus Schachtelhalm und Binsen gebildet. — 4. Schlamm (gytja), 0,25 m stark, reich an Binsenresten, ist das beste Brennmaterial, wird aber nicht benutzt. — 5. Feiner graublauer Sand bildet die Moorunterlage und bedeckt die Moräne.

Zur Erhöhung des Brennwerthes von Torf wird nach G. Hartmann (D. R. P. Nr. 133 832) der frisch gestochene Torf bei gelinder Wärme getrocknet, bis der Wassergehalt des lufttrockenen Gutes etwa 20 Proc. beträgt. Der Torf wird hierauf in zerkleinertem Zustande einem Röstprocess unterworfen, indem er in offenen Gefässen bis etwa 220° erhitzt wird. Hierbei entweichen die leicht flüchtigen Zersetzungsproducte, während die theerartigen zurückbleiben. Der Torf kann nunmehr auch ohne Zusatz eines Bindemittels zu Briketts gepresst werden.

Zum Verkohlen von Torf empfehlen A. J. Bull und G. Cloëtta (D. R. P. Nr. 128 862) einen Schachtofen, dessen Wände in Folge ihrer Durchlässigkeit das Entweichen eines Theiles der beim Verkohlen auftretenden Gase gestatten und so verhindern, dass sich grössere Mengen derselben innerhalb des Ofens ansammeln und zu einer Explosion Veranlassung geben können.

Ofen für die Verkohlung von Torf. Nach H. Holm (D. R. P. Nr. 132 961) werden in einer zwischen den Verkohlungskammern angeordneten Mischkammer heisse, ausserhalb des Ofens erzeugte, indifferente Gase mit kalten aus dem Ofensystem entnommenen Gasen gemischt, dieses Gasgemisch wird mit einer Temperatur von etwa 250° den in der Verkohlungsperiode stehenden Kammern zugeführt. Von hier gelangen die Gase nach einem Sammelkanal, von welchem aus eine Verzweigung des Gasstromes stattfindet, indem ein Theil nach der Mischkammer, ein anderer aber durch einen Luftcondensator und einen zweiten Sammelkanal zu den in der Abkühlungsperiode befindlichen Kammern geleitet wird. Aus diesen Kammern strömen die wieder erwärmten Gase über einen dritten Sammelkanal nach der oberhalb der Oefen angeordneten Darrkammer, um im Verein mit der Condensatorluft das Gut vorzutrocknen und hierauf ins Freie zu entweichen.

Torfkohlebriketts können nach M. Glasenapp (Riga Indzg. 1902, 53) im Preise nicht gegen Steinkohlen aufkommen, wohl aber gegen Holz.

Um aus Sägespänen, Torf und Braunkohlen nach Schnablegger's Verfahren festen Koks herzustellen, wird nach F. Toldt (Oesterr. Bergh. 1902, 195) der zu verkokende Brennstoff vorerst in seiner chemischen Zusammensetzung geändert, dann mit Zusatzstoffen gemengt und der Schmelzung unterworfen. Sägespäne dürften ihres geringen Aschengehaltes wegen den billigsten Koks liefern.

Die Gestehungskosten von Koks aus Braunkohlen mittlerer Qualität werden für 1 hk Koks auf 18,70 bis 19,50 Mk. angegeben. Der Aschengehalt soll 4 bis 5 Proc. nicht übersteigen.

Torfverwerthung. M. Witlich (Petersb. Zg. 1902, 41) bespricht die Kronsfabrik in Redkino, die nach dem Ziegler'schen Verfahren arbeitet und als Musterfabrik errichtet ist (J. 1901, 8), indem er ausführt, dass die Anlage mit 2 Oefen 75 000 Rbl. kostet, die ganze Fabrikation soll sich aber erst bei 8 Oefen und einer Verarbeitung von 4 Mill. Pud Maschinentorf jährlich lohnen. Die Ausbeute für halbverkohlten Torf ist 50 Proc., für Torfkoks 33 Proc. Nebenbei werden Theer und Theerwasser gewonnen. Die Anlagen in Redkino haben bisher 660 000 Rbl. gekostet.

Zum Verkohlen von Torf u. dgl. will O. Ricklefs (D. R. P. Nr. 136 995) Metallbäder verwenden. Es wird z. B. in das geschmolzene Blei vorgetrockneter Torf eingetragen, der sich allmählich erhitzt. Das in diesem letzteren noch etwa enthaltene Wasser entweicht bei etwa 100°. Bei höherer Temperatur beginnt der Destillationsprocess und die dabei entstehenden leichten Kohlenwasserstoffe entweichen bis 200°, die Theeröle bis etwa 260° und Paraffin bei etwa 300°. Das Bleibad wird auf der entsprechenden Temperatur gehalten. Wird beabsichtigt, die entstehende Torfkohle zu Briketts zu pressen, so wird die Verkohlungszeit abgekürzt, damit nicht sämmtliche schweren Kohlenwasserstoffe, welche als Bindemittel das Zusammenhaften der Kohle befördern, entfernt werden. Die Torfkohle wird dann nach Abkühlung zu einem feinen Gries zermahlen, wobei etwa haften gebliebenes Blei abgelöst wird, von welchem die Kohle auf einer Schwinge gesondert und darauf in einer Presse zu Briketts verarbeitet wird (?).

Die nordböhmischen Braunkohlenablagerungen bespricht Hibsch (Oesterr. Bergh. 1902, 149).

Braunkohlenbergbau in Ungarn beschreibt L. Litschauer (Bergh. J. 1902, 351).

Zur Herstellung rissefreier Briketts werden nach E. Stauber (D. R. P. Nr. 124 628) die Briketts nach der Pressung und vor dem Uebertritt in die freie Luft in einem Raume, der ihre Ausdehnung verhindert, unter Absaugen der Dämpfe abgekühlt.

Zur Herstellung von Briketts werden nach A. J. Tenow (D. R. P. Nr. 130 460) die Nadeln der Nadelhölzer nach Art der für die Brikettirung von Holzabfällen bekannten Verfahren durch alleinige Anwendung von hohem Druck ohne Zusatz eines Bindemittels brikettirt, indem dabei die in den Nadeln enthaltenen Harze als Bindemittel dienen. Die Erwärmung des Pressgutes kann wegen des hohen Gehaltes an Harz, das schon bei blossem Druck austritt, fortfallen.

Das Verfahren, Sägespäne enthaltende Briketts vor dem Zerfallen zu schützen, von A. Grossmann (D. R. P. Nr. 134 373) besteht darin, dass die Briketts mit einem Ueberzug aus Traganthin versehen werden.

Bei Brikettirung der Braunkohle[1]) erweicht nach Scheithauer (Braunk. 1902) das Bitumen und es entsteht eine klebrige, Wasserdampf entwickelnde Masse, die durch den Stempel zu einem festen Kuchen gepresst und noch warm aus der Presse befördert wird. Dass der die Form berührende Theil des Briketts eine glatte Oberfläche erhält, wird hervorgerufen durch den in der geglätteten Form zurückgelegten Weg und durch die in Folge der Reibung erhöhte Erwärmung des Bitumens an den äusseren Flächen. Ist das Brikett gut gerathen, ist es fest und von gutem Aussehen, so ist der Beweis erbracht, dass das Verhältniss zwischen Bitumen und Wassergehalt, die passende Körnung und den geeigneten Druck vorausgesetzt, richtig getroffen war. Ist das Brikett bröcklig und zerbricht bei einem darauf einwirkenden Drucke leicht, so ist die Brikettkohle zu trocken gehalten. Das Bitumen hat sich zum Theil zersetzt, da der das geschmolzene Bitumen einhüllende und es vor Zersetzung bewahrende Wasserdampf in genügender Menge fehlte. Bei welchem Gehalt an Wasser dieser Punkt eintritt, lässt sich nicht allgemein sagen; bei bitumenarmer Kohle tritt er früher ein als bei bitumenreicher, bei der es nicht von Belang ist, wenn ein Theil des Bitumens zersetzt wird. Briketts mit einem geringen Bitumengehalt müssen mit höherem Wassergehalt hergestellt werden, um das Bitumen vor Zersetzung zu bewahren und so seine volle Bindekraft zu erhalten. Enthält die vorgerichtete Kohle dagegen zu viel Wasser, so bleibt der zum Brikett gepresste Kohlenkuchen an einzelnen Stellen der Fläche klebrig, der überschüssige Wasserdampf verhindert ein so schnelles Erkalten des Bitumens, wie es nöthig ist, und das Brikett klebt an der Fläche des vorhergehenden. — Der Schmelzpunkt des Bitumens liegt zwischen 70 und 80° und ist von diesem Punkte die Farbe des Brikettbruches mit abhängig. Enthält die Kohle hoch schmelzendes Bitumen, so sieht die Bruchfläche tiefschwarz aus, wie das Bitumen selbst, ist das Bitumen der Kohle dagegen niedriger schmelzend und hat daher ein bräunliches Aussehen, so sieht auch die Bruchfläche des Briketts braun aus. Niedrig schmelzendes Bitumen gibt bei der Destillation specifisch leichteren, also werthvolleren Theer als das höher schmelzende. — Es ist nöthig, dass die zur Brikettirung vorgerichtete Kohle neben kleinen Knörpelchen eine bestimmte Menge von staubförmiger Kohle enthält, denn je kleiner die Kohlentheilchen sind, desto eher werden sie beim Erwärmen ihr Bitumen schmelzen lassen, während die Knorpel nur an der Oberfläche erweichen können. Die Klarkohle nimmt im Brikett die Räume zwischen den Knörpelchen ein und sorgt für einen innigen Verband. Dieses Mengenverhältniss der beiden Sortirungen hängt von der Kohlenart ab. Eine leichte, erdige Kohle, die man wohl auch als „weich" bezeichnet, braucht weniger klar gewalzt zu sein, als eine knorpelige feste Kohle, denn sie zerfällt zum Theil bei starkem Drucke von selbst und das Bitumen erweicht bei ihr in den Knorpel-

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 30 (Braunschweig 1901).

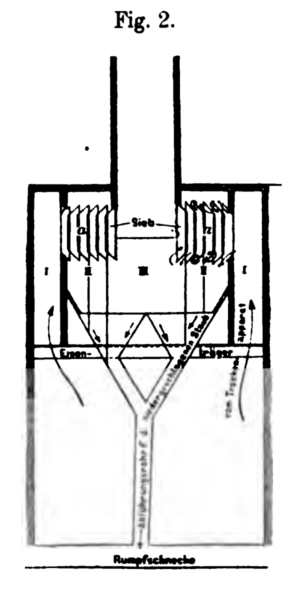
theilen schneller als bei der festen und dichten. Ganz dasselbe ist ja bei der Trocknung der Fall, staubförmige Kohle trocknet schneller als knorpelige, und lockere Knorpel sind leichter zu trocknen als solche von festem Gefüge. — Der bei der Herstellung der Briketts herrschende Druck, den man durch das Anschleifen des Buckels und durch die Druckschraube regelt, richtet sich nach den Eigenschaften der Brikettkohle. Eine erdige, leichte und bitumenreiche Kohle braucht den geringsten Druck, um ein haltbares Brikett zu geben, während eine dichtere, sich hart anfühlende und bitumenarme Kohle den stärksten Druck erfordert. Der Grund für dieses Verhältniss liegt auf der Hand. Die erste Kohlenart wird ihres hohen Bitumengehaltes wegen sich schneller binden und es werden diese Kohlentheilchen sich leichter durch Pressen aneinander legen lassen. Bei der zweiten Kohle ist ein stärkerer Druck und eine dadurch bedingte höhere Erwärmung nöthig, um sowohl das Bitumen zu schmelzen, als auch die harten, spröden Kohlentheilchen in einen innigen Verband zu bringen. Die Brikettkohle fällt mit 30 bis 40° in die Presse und wird dort durch den hohen und plötzlich einwirkenden Druck auf eine Temperatur gebracht, die wohl 80 bis 100° beträgt. Durch das ebenso schnelle Aufhören des Druckes tritt eine Abkühlung ein und das fertige Brikett verlässt die Presse mit 55 bis 60° Innentemperatur. Auch diese Temperaturen sind Schwankungen unterworfen, je nach der Art der Kohle und deren Bitumen. — Der Aschengehalt der Briketts schwankt zwischen 5 und 12 Proc., meist findet man 8 bis 10 Proc. Er ist natürlich für den Heizwerth der Briketts, der sich auf 4500 bis 5400 w stellt, neben der Kohlenart von Bedeutung. Der Aschengehalt beeinflusst ferner die Haltbarkeit der Form sehr, doch kann man durchaus nicht von dem höheren Procentsatz auf eine schnellere Abnutzung der Form schliessen, denn es kommt hierbei nicht auf die Menge, sondern auf die Art des Rückstandes an. Scharfkantige Kiestheilchen werden z. B. die Form stärker angreifen als weiche Thonbeimengungen. Die stark ausgenutzten und mit Rillen versehenen Theile der Form bedingen eine wegen des grösseren Widerstandes erhöhte Reibung und so eine grössere Wärmeentwickelung, wohl zunächst an der unteren Brikettfläche, so dass neben Riefen auch Abblätterungen in Folge des dadurch überhitzten Bitumens sich zeigen. Dass die staubförmigen Theile des Briketts einen höheren Aschengehalt als die knorpeligen aufweisen, mag noch erwähnt sein und ist leicht erklärlich; der Unterschied belief sich bei den Analysen auf 2 bis 3 Proc.

Braunkohlenbriketts. C. Kegel (Glf. 1902, 645) bestreitet, dass der Bitumengehalt der Braunkohle die Brikettbildung bedingt, da die Festigkeit und Widerstandsfähigkeit der Briketts im umgekehrten Verhältniss zum Bitumengehalt der Kohle steht. Alle Erscheinungen, welche bei der Brikettirung der Braunkohle bekannt geworden sind, decken sich wohl eher mit der Ansicht, welche die Brikettbildung auf eine Molecularoberflächenanziehung (der Staubtheilchen) zurückführt, bei welcher nur die Porosität und Sprödigkeit

der Kohle von Einfluss ist. Die Porosität scheint mit der Sprödigkeit der Kohle in umgekehrtem Verhältniss anzuwachsen bez. abzunehmen, so dass eine dichte Kohle meist spröde und hart, eine poröse Kohle dagegen weich und milde ist. Das Verhältniss dieser beiden Eigenschaften bedingt den Wassergehalt und die erforderliche Feinheit des Trockengutes der zu verpressenden Kohle.

Entfernung des Flugstaubes. Auf der Brikettfabrik der Grube Felix bei Bohsdorf (Bergrevier Ost-Cottbus) geschieht die Abscheidung des Staubes aus dem von den Schulz'schen Trockenapparaten abgehenden Brasen auf ausschliesslich trockenem Wege durch die nebenstehend (Fig. 2) skizzirte Anordnung. Um einen möglichst langen Weg zu erhalten, hat man in die Kammern einen Satz von theils einseitig geschlossenen, theils ganz offenen Topfglocken *aa* eingebaut. Der sich absetzende Staub wird durch 2 grosse, unter den Kammern stehende Trichter nebst Abfallrohr unmittelbar der Pressrumpfschnecke zugeführt. Für je 2 Schulz'sche Trockenapparate steht ein Entstaubungsapparat im Betriebe. Bei einer verarbeiteten Menge von 900 t Briketts werden 1,8 t Staub abgeschieden und zum Verpressen wieder gewonnen (Z. Bergh. 1902, 385).

Fig. 2.




Herstellung von Briketts aus Kohlenschlamm und zerkleinerter Baumrinde. Nach A. Weiss (D.R.P.Nr. 134 443). wird Baumrinde, um sie als Bindemittel für Kohlenklein geeignet zu machen, mehrere Tage in Wasser eingequellt, wobei die in ihr enthaltenen Klebstoffe in einen sirupartigen Zustand übergehen.

Zum Brikettiren von Steinkohlenstaub empfiehlt Dumont du Voitel (D. R. P. Nr. 134 444) Stärkekleister [1]).

Braunkohlenanalysen (lufttrocken) von G. Hattensauer (Bergh. J. 1902, 441):

| | Brüx | Kakanj-Doboj I | Kakanj-Doboj II | Kakanj-Doboj III |
|---|---|---|---|---|
| Wasser | 20,65 | 8,48 | 8,82 | 8,69 |
| Asche | 2,03 | 15,33 | 7,22 | 18,24 |
| Kohlenstoff | 57,21 | 57,20 | 64,30 | 55,16 |
| Wasserstoff | 4,59 | 3,97 | 4,63 | 3,92 |
| Sauerstoff und Stickstoff | 15,52 | 15,02 | 15,03 | 13,99 |
| Sulfidschwefel | 0,33 | 1,74 | 2,39 | 1,95 |
| Sulfatschwefel | | 0,61 | 0,14 | 0,43 |

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 47 (Braunschweig 1901).

| | Statzendorf | Bolevac | Lignit aus Slavonien |
|---|---|---|---|
| Wasser | 14,90 | 0,85 | 36,04 |
| Asche | 14,16 | 40,92 | 14,50 |
| Kohlenstoff | 48,62 | 44,25 | 32,32 |
| Wasserstoff | 3,43 | 2,50 | 2,46 |
| Sauerstoff und Stickstoff | 18,89 | 11,48 | 14,68 |
| Sulfidschwefel | 5,21 | 9,42 | 2,12 |
| Sulfatschwefel | 0,65 | 0,20 | 0,66 |

Ungarische Kohlen. Von den Analysen von F. v. Konek (Chemzg. 1902, 1082) mögen folgende angeführt werden:

| Fundort bez. Kohlenwerk | Kohlenstoff | Wasserstoff | Gesammt-Schwefel | Schwefel in d. Asche | Sauerstoff und Stickstoff | Wasser | Asche |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. |
| Kassa-Somod | 48,50 | 3,76 | 5,40 | 2,35 | 13,03 | 15,74 | 15,92 |
| Pelsücz | 53,91 | 3,72 | 1,84 | — | 12,73 | 13,09 | 14,71 |
| Salgó-Tarján; Mölbing-Grube, Unterflötz | 49,47 | 3,98 | 5,21 | 1,19 | 12,72 | 18,73 | 11,06 |
| Salgó-Tarján, Mölbing-Grube, Mittelflötz | 44,83 | 3,42 | 7,55 | 1,17 | 13,58 | 18,32 | 13,47 |
| Vörösvár | 51,49 | 3,74 | 4,88 | 0,64 | 12,96 | 17,94 | 9,63 |
| Dées; Comitat Szolnok-Doboka | 57,87 | 4,13 | 4,38 | 0,50 | 13,91 | 11,39 | 8,82 |
| Pálfalva | 59,77 | 4,12 | 0,63 | 0,17 | 15,07 | 13,00 | 7,58 |
| Lupény (Siebenbürgen) | 74,04 | 5,26 | 1,44 | 0,51 | 11,16 | 2,56 | 6,05 |
| Tata (Totis) | 57,65 | 4,34 | 3,40 | 0,33 | 13,84 | 9,88 | 11,22 |
| Pálfalva | 53,10 | 3,77 | 1,27 | 0,21 | 16,00 | 14,83 | 11,24 |
| Somod | 48,62 | 4,03 | 5,30 | 1,38 | 15,22 | 12,02 | 16,19 |
| Thalheim | 38,75 | 3,40 | 5,57 | 0,62 | 18,00 | 24,18 | 10,72 |
| Gyalu-Mihálului | 52,33 | 3,31 | 2,82 | 1,44 | 13,24 | 3,45 | 26,29 |
| Pelsücz; Keszi-paptag | 58,28 | 4,22 | 2,06 | 0,32 | 15,45 | 16,35 | 3,96 |
| Lupény; „Victoria"-Grube | 71,87 | 5,07 | 1,65 | 0,45 | 12,24 | 2,82 | 6,80 |
| Thalheim, „Buglóczer" Braunkohle | 46,13 | 3,61 | 2,95 | 1,31 | 17,07 | 23,22 | 8,33 |
| Gran | 56,88 | 4,05 | 4,19 | 0,70 | 15,81 | 13,57 | 6,20 |
| Váralja | 72,26 | 3,99 | 1,39 | 0,35 | 8,44 | 3,83 | 10,44 |
| Kassa-Somod; Kis-Zellö | 50,35 | 3,41 | 1,17 | 0,08 | 18,11 | 24,00 | 3,04 |
| Salgó-Tarján: „Ludwig's"-Schacht | 59,22 | 4,46 | 3,51 | 0,92 | 13,79 | 12,30 | 7,64 |
| Golubovecz (Croatien) | 62,61 | 4,61 | 3,47 | 0,45 | 13,06 | 11,06 | 5,64 |
| Csibaj | 53,90 | 3,76 | 0,80 | 0,31 | 13,75 | 20,62 | 7,48 |
| Dorogh | 54,70 | 3,78 | 3.49 | 0,61 | 12,99 | 16,12 | 9,53 |
| Annavölgy | 57,12 | 4,11 | 3,98 | 0,82 | 13,76 | 14,11 | 7,74 |
| Comitat Neograd | 44,56 | 3,26 | 2,47 | 1,09 | 14,73 | 27,97 | 8,10 |
| Szászvár | 60,66 | 3,83 | 1,36 | — | 5,53 | 1,09 | 27,53 |
| Köpecz | 49,61 | 3,64 | 1,07 | — | 17,31 | 18,39 | 9,98 |
| Dorogh | 56,27 | 3,67 | 6,89 | — | 11,80 | 12,64 | 8,74 |

Theorie der Steinkohlenbildung und Selbstentzündung bespricht J. F. Hoffmann (Z. angew. 1902, 821; vgl. J. 1899, 12), — E. Donath (Oesterr. Bergh. 1902, 537) das Backen und die Bildung der Steinkohle, ferner (Chem. Ind. 1902, 226) die Unterscheidung der Kohlenstoffe und Kohlenarten.

Im Ruhrkohlenbergbau nimmt die Temperatur für je 28 m Tiefe um 1° zu, so dass bei 1000 m 43,8° herrschen werden (Oesterr.

Bergh. 1902, 289). In England ist die geothermische Tiefenstufe = 32,8 m. In Cornwall wird in einer Grube bei 39,4° gearbeitet, allerdings jedesmal nur 15 Minuten, dann Pause, im ganzen Tage nur 3 Stunden (Berghzg. 1902, 480).

Die Deckgebirgsschichten des Ruhrkohlenbeckens und deren Wasserführung bespricht A. Middelschulte (Z. Bergh. 1902, 320; vgl. „Wasser").

Gewinnung von Kohlen mit Schrämmaschinen wird besprochen (Z. Bergh. 1902, 351). — Versuche mit Schrämmaschinen im Ruhrkohlenbecken sind nach Kier (Glf. 1902, 633) erfolgreich gewesen. Nach Schulz-Briesen (das. S. 1085) sind diese Maschinen beachtenswerth.

Zur Verhütung der Selbstentzündung von Kohle in Kohlenstapeln oder Kohlenbunkern wird nach D. Morck (D. R. P. Nr. 117 887) der Kohlenstapel bez. Kohlenbunker mit gut wärmeleitenden, bis nach aussen reichenden Körpern behufs Ableitung der im Innern sich entwickelnden Wärme durchschichtet. Es ist zweckmässig, zur Durchschichtung der Kohle metallene Rohre anzuwenden, wobei diese Rohre bei Lagerung der Kohle in geschlossenen Räumen zum Durchtreiben von nicht mit der Kohle in Berührung tretender Kühlluft verwendet werden können [1]).

Verfahren zur Verwerthung von Waschbergen und ähnlichen Kohle enthaltenden Abfällen der Kohlengruben von A. Blezinger (D. R. P. Nr. 129 607) besteht darin, dass man den Kohlenstoff der Waschberge u. s. w. in Schachtgeneratoren zu nutzbaren Gasen verbrennt und die rückständigen, ausgebrannten Steine so abkühlt, dass sie direct als Versatz in den Gruben verwendet werden können.

**Kokerei.** Vorrichung zum gleichzeitigen Heben oder Senken beider Thüren eines Koksofens von Solvay & Cp. (D. R. P. Nr. 134 973) ist gekennzeichnet durch die Verbindung einer feststehenden Kraftmaschine mit einem Zugorgan ohne Ende für die Thüren, wobei die Maschine nach erfolgtem Heben bez. Senken der Thüren selbstthätig abgestellt wird.

Mündungsstück für die Luftkanäle von Koksöfen, insbesondere von Coppéeöfen, von C. Knupe (D. R. P. Nr. 134 446) ist dadurch gekennzeichnet, dass dasselbe aus zwei Theilen besteht, deren oberer in den unteren drehbar ist, um den Obertheil je nach der Windrichtung beliebig einstellen zu können.

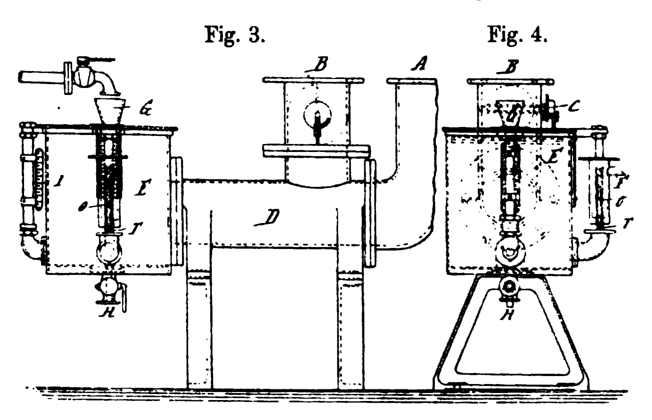
Die Vorrichtung zur selbstthätigen Regelung der Zufuhr von Gasen zu Verbrauchsapparaten nach Gasmenge und Gasdruck von E. Coppée (D. R. P. Nr. 134 447) ist insbesondere zur Verwendung in Kokereien mit Gewinnung der Nebenproducte bestimmt, um die Rückführung der aus der Nebenproductstation kommenden er-

---

1) Vgl. F. Fischer: Die Brennstoffe Deutschlands und der übrigen Länder der Erde, S. 100 (Braunschweig 1901).

schöpften Gase in die Feuerung der Koksöfen zu regeln und den zur Beheizung der letzteren nicht erforderlichen Gasüberschuss anderen Verwendungen zuzuführen; sie kann auch bei Hochöfen und im Allgemeinen überall da Verwendung finden, wo Leitungen in geregelter Weise mit Gasen zu speisen sind. Die Vorrichtung setzt sich zusammen aus einem Wasserbehälter *E* (Fig. 3 und 4) mit Ueberlaufrohr *F* von veränderbarer Höhe zur Regelung des Wasserstandes in *E* entsprechend dem innezu-

Fig. 3. Fig. 4.



haltenden Gasdruck. Rohr *F* ist durch Schraubengewinde um ein Rohr *T* drehbar, so dass durch entsprechende Drehung seine obere Mündung in ein höheres oder tieferes Niveau eingestellt werden kann. Das Wasser tritt aus dem Kasten *E* in das Ueberlaufrohr *F* durch eine Oeffnung *O* im Rohr *T*. Das von dem Wasserbehälter *E* ausgehende Rohr *D* steht einerseits durch Stutzen *A* mit der genannten Rückleitung, andererseits durch Stutzen *B* mit einer Leitung in Verbindung, welche den Gasüberschuss nach einem Gasometer oder unmittelbar nach Verbrauchsorten führt. Ein am Kasten *E* seitlich angeordnetes Wasserstandsglas mit Theilung ermöglicht die Beobachtung des Wasserstandes in *E*, folglich auch des Gasdruckes. Der Wasserbehälter *E* trägt im Deckel einen Trichter *G* zum Einfüllen des Ersatzwassers für das durch das Ueberlaufrohr *F* austretende und durch Verdampfung entweichende Wasser, während ein am Boden angeordneter Hahn *H* zeilweiliges Ablassen des sich absetzenden Theeres u. s. w. ermöglicht. Da Ansaugen von Gas durch die an den Stutzen *B* angeschlossene Leitung vermieden werden muss, ist im Stutzen eine Klappe *C* mit selbstthätiger Bewegung, d. h. so angeordnet, dass sie sich nur unter dem Drucke eines Gasüberschusses öffnet. — Der Kasten *E* wird mit Wasser gefüllt, welches durch *D* auch nach *B* und *A* steigt; vermittels des Ueberlaufrohres *F* wird nun der Wasserstand so geregelt, dass das Rohr *D* in seinem ganzen Querschnitt ausgefüllt ist. Ist der Druck des aus der Nebenproductstation hereinkommenden und durch Stutzen *A* auf das Wasser wirkenden Gases zu hoch, so wird Wasser aus *D* nach *E* getrieben und

dadurch die Mündung des Stutzens *B* entblösst, so dass der Gasüberschuss durch letzteren entweicht. Sinkt der Gasdruck, so vollzieht sich das Umgekehrte: das Wasser sperrt die Mündung des Stutzens *B*, so dass die Gesammtmenge des Gases nach den Koksöfen strömt.

Steinform zur Herstellung von Koksofenwänden mit senkrechten Heizzügen von H. Koppers (D. R. P. Nr. 134561) ist dadurch gekennzeichnet, dass ein parallelepipedisches Mittelstück mit zwei geneigten, zu einander parallelen Seitenflächen in der Verlängerung der letzteren nach derselben Richtung hin zwei schenkelartige Ansätze besitzt, von denen der eine kürzer als der andere ist.

Liegender Koksofen. Nach Koppers (D. R. P. Nr. 135 827) strömen die Heizgase aus einem unter den Heizzügen angeordneten Vertheilungskanale durch eine Anzahl Oeffnungen in den Verbrennungsraum ein, wo sie nach ihrer Mischung mit Luft zur Verbrennung gelangen. Die Neuerung besteht darin, dass die erwähnten Oeffnungen, durch welche das Gas in die Heizzüge einströmt, als Düsen *d* (Fig. 5 und 6) ausgebildet sind, die eine derartige Lage und Form besitzen, dass sie nach oben herausgenommen werden können. Zu dem Zwecke befindet sich senkrecht über jedem Heizzuge eine Durchbrechung *b* im Widerlager, die entweder bis oben durchgeführt ist oder, falls ein solcher vorhanden, nur bis zu dem oberen Kanale, der zur Gaszuführung dient, wenn der Ofen ohne Gewinnung der Nebenproducte betrieben wird. Nach Offenlegung der Durchbrechungen *b* sind die Düsen freigelegt, können nachgesehen und ausgewechselt werden.

Fig. 5.

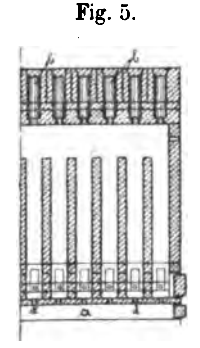
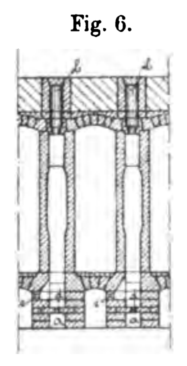


Fig. 6.

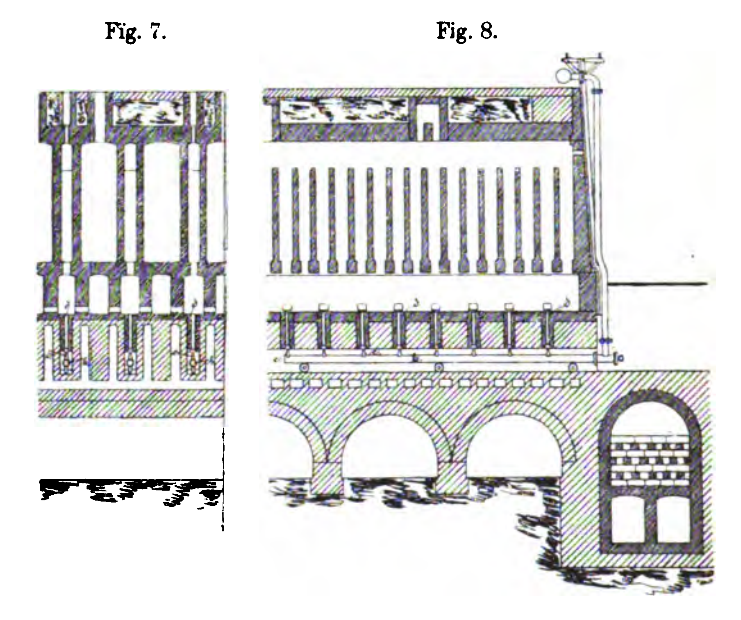


Liegender Koksofen. Nach H. Kutscher (D. R. P. Nr. 136 676) ist unterhalb des Verbrennungsraumes in einiger Entfernung von diesem ein Kanal angeordnet, der mit dem Verbrennungsraum durch eine Anzahl im Mauerwerk ausgesparter Löcher *d* (Fig. 7 u. 8 S. 16) in Verbindung steht. In diesen Kanal wird von aussen her ein Rohr *b* eingeschoben, welches eine Anzahl den Löchern entsprechender Gasdüsen *c* trägt, die an jedes derselben anschliessen und das Verbrennungsgas zuführen. Die Controle und Reinigung der Düsen geschieht dadurch, dass die Arbeiter die Rohre seitlich herausziehen. Die Anordnung begehbarer Kanäle oder dergl. ist daher nicht mehr erforderlich.

Beheizungsverfahren für Koksöfen von A. Kunow (D. R. P. Nr. 132 018) ist dadurch gekennzeichnet, dass in einer Gruppe von Oefen einige durch die Gase der Nachbaröfen beheizt werden, während ihre eigenen Gase zur Gewinnung von Nebenproducten dienen.

Stehender zweikammeriger Koksofen mit Schornsteinen für jeden Heizung von C. Melhardt (D. R. P. Nr. 128 531) ist dadurch gekennzeichnet, dass durch Einsetzen oder Entfernen von Schiebern in

Fig. 7. Fig. 8.



den Heizzügen in Verbindung mit wechselseitigem Oeffnen oder Schliessen der Schornsteinklappen das wechselseitige Durchstreichen der Heizgase durch die Gaszüge ermöglicht wird.

Verfahren zum Verkoken von Kohlen nach Universal Fuel Comp. (D. R. P. Nr. 136 173) ist dadurch gekennzeichnet, dass die in einem Ofen eingeschlossene Kohle mittels eines durch eine besondere Feuerung geleiteten desoxydirten und hocherhitzten Luftstromes auf eine so hohe Temperatur erhitzt wird, dass eine weitgehende Zerlegung der erzeugten Kohlenwasserstoffe und die Abscheidung von festem Kohlenstoff aus ihnen erreicht wird.

Kokerei mit Gewinnung von Nebenproducten[1]) nach Gewerkschaft König Ludwig (D. R. P. Nr. 136 780). Das auf übliche Weise von Theer und Ammoniak befreite Steinkohlengas wird in geeigneten Waschern mit schwerem Steinkohlentheeröl zweckmässig nach dem Gegenstromprincip gewaschen. Das mit dem Kohlenwasserstoffgemisch aus den Gasen der Koksöfen angereicherte Waschöl geht vorgewärmt in den Abtreibapparat, indem es mit Wasserdampf, der vortheilhaft bis zu 300° überhitzt ist, direct und so lange behandelt wird,

---

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 146 (Braunschweig 1901).

bis ihm die Gesammtmenge der aufgenommenen aromatischen Kohlenwasserstoffe entzogen ist. Das constant aus dem Abtreibapparat abfliessende Waschöl enthält auch kein Naphtalin mehr, wie durch Proben des den Abtreibapparat verlassenden Waschöles zeitweilig festzustellen ist. Das aus dem Abtreibapparat ausfliessende Waschöl wird auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt und setzt, von Neuem auf die Wascher gepumpt, seinen Kreislauf mit unverminderter Absorptionsfähigkeit für alle in Koksofengasen enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe fort.

Zur Herstellung von druckfestem Schmelzkoks werden nach Société anonyme des combustibles intensifs (D. R. P. Nr. 134 972) Stein- und Braunkohlen, welche für sich allein keinen Hochofenkoks ergeben würden, mit durch Alkalien verseiftem Holztheer vermischt, und zwar in einem Verhältniss, das zwischen 4 und 15 Proc. schwanken kann. Steinkohlen, deren flüchtige Bestandtheile bei niedriger Temperatur destilliren, kann man ausserdem noch fein gepulvertes Colophonium zusetzen, dessen Destillation bei der Temperatur beginnt, bei welcher die flüchtigen Bestandtheile der Kohle aufhören zu destilliren. Nachdem das Gemisch mittels einer geeigneten Vorrichtung gut durchgeknetet worden ist, wird es in einem Koksofen der Destillation unterworfen, und man erzielt nach beendeter Verkokung einen druckfesten, harten Koks.

Um magere Steinkohlen, Braunkohlen u. dgl. verkokungsfähiger zu machen, werden nach A. Custodis (D. R. P. Nr. 126 329) der beim Eisenhüttenprocess sich ergebende Gichtstaub oder ähnliche, beim Verhüttungsprocess sich ergebende metallische Abfälle vor der Verkokung zugesetzt und mit diesen gemischt. Wird diese Mischung der Hitze in den zur Verkokung dienenden Oefen ausgesetzt, so schmilzt das in den betreffenden Abfällen vorhandene Eisen und bildet ein feines Gerippe in dem sich bildenden Koks, so dass dieser zwar eine poröse, aber druckfeste Masse bildet, wie solche besonders für den Eisenhüttenbetrieb geeignet ist.

Zur Erhöhung des Nutzwerthes von Verkokungsgasen werden nach F. W. Ch. Schniewind (D. R. P. Nr. 127 550) die aus einem Koksofen entweichenden leuchtstoffreichen Gase getrennt von den später entweichenden leuchtstoffarmen Gasen abgeleitet. Die leuchtstoffarmen Gase werden vor ihrer Verwendung zu Heizzwecken zunächst in bekannter Weise behufs Reinigung durch eine Condensationsanlage mit Condensatoren und Wäschern hindurchgeleitet. Aus der Condensationsanlage werden die Gase nach einem Benzolwäscher geführt, wo sie beim Durchgange durch das den Benzolwäscher erfüllende Theeröl ihre Leuchtstoffe abgeben. Nach dem Durchgange durch den Benzolwäscher werden die Gase derjenigen Verwendungsstelle zugeführt, wo sie zu Heizzwecken benutzt werden sollen. Das zur Absorption der Leuchtstoffe dienende Theeröl im Benzolwäscher wird nach hinreichender Sättigung in einem ununterbrochenen Vorgange in einen Benzoldestillir-

apparat übergeführt. Zuvor kann dem Theeröl der darin befindliche Schwefelkohlenstoff entzogen werden. In dem Benzoldestillirapparat werden die Leuchtstoffe durch fractionirte Destillation in bekannter Weise abgetrieben und darauf unmittelbar der aus dem Koksofen gewonnenen leuchtstoffreichen Fraction der Gase zugeführt. Das gereinigte Theeröl wird abgekühlt, um wiederum zur Absorption von Leuchtstoffen der leuchtstoffarmen Fraction der Gase verwendet zu werden [1]).

Verfahren zur Verhinderung der Verstopfung der Sammelleitung bei Koksöfen durch Abkühlen, desselben (D. R. P. Nr. 134 445) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Sammelleitung durch die aus dem Scrubber kommenden Gase gekühlt wird.

Vorrichtung zur Ausnutzung der strahlenden Wärme der zwischen den Abgaskanälen der Koksöfen und den Heizzügen von Dampfkesseln angeordneten Verbindungsrohre von H. Bardenheuer und H. Altena (D. R. P. Nr. 134 560) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Verbindungsrohr von einem mit Wasser gefüllten Behälter umgeben ist.

Vorrichtung zum Zusammenpressen von zu verkokender Kohle vor ihrer Einführung in den Koksofen von F. ten Brink (D. R. P. Nr. 132 096) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Längswände des Pressbehälters zwecks Pressung der eingefüllten Kohle gegen einander bewegt werden können.

Vorrichtung zur Regelung der Geschwindigkeit der ruckweise vorbewegten Wagen von Kohlenstampfmaschinen von Kuhn & Cp. (D. R. P. Nr. 130 602) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Achsen oder Räder, deren Antrieb nicht unmittelbar erfolgt, mit den angetriebenen Achsen oder Rädern durch Ketten ohne Ende verbunden sind, welche über verstellbare Rollen oder Gleitstücke geführt und durch sie mehr oder weniger angespannt werden, zu dem Zwecke, die Vorwärtsbewegung des Wagens entsprechend der Anspannung der Kette zu regeln.

Koksausdrückmaschine von A. E. Brown (D. R. P. Nr. 129 425) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Druckstange in einem Hohlträger verschiebbar gelagert ist, der in der gleichen Richtung im Maschinengestell verschoben werden kann und durch Zahntrieb o. dgl. mit der Antriebmaschine verbunden ist, während an die Druckstange Seile oder Ketten angeschlossen sind, die mit ihren Enden am Maschinengestell befestigt und über am vorderen und hinteren Ende des Hohlträgers angeordnete Rollen geführt sind.

Verfahren zum Verladen von Koks, der aus den Koksöfen auf eine vor den Oefen verschiebbare Plattform gedrückt und auf ihr abgelöscht worden ist, von J. Schürmann (D. R. P. Nr. 132 364)

---

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 159 (Braunschweig 1901).

ist dadurch gekennzeichnet, dass der Koks mittels einer mit Druckplatte versehenen Stange in Eisenbahnwagen, Ladetaschen oder dergl. abgeschoben wird.

Koksofengase werden nach Remeaux (Eng. Min. 72, 669) vortheilhaft für Gaskraftmaschinen verbraucht, nur müssen die Gase durch einen Koksscrubber gereinigt werden.

Destillationskokerei. Hilgenstock (J. Gasbel. 1902, 618) hält die Verwendung von Regeneratoren nicht für vortheilhaft. Wenn eine gute Kohle 75 Proc. Koks und für 1 k Kohle (trocken) 0,3 cbm Gas liefern, das Gas (rein gedacht) einen Heizwerth von 5320 w für 1 cbm hat, dann vertheilt sich die Wärmemenge von 1596 w für 1 k Kohle bei der Verkokung etwa wie folgt:

| | | |
|---|---|---|
| 1. Eigenwärme der Ofengase . | 238 w | rund 15 Proc. |
| 2. Koks . . . . . . . . . | 239 „ | „ 15 „ |
| 3. Abgase (1050°) . . . . | 779 „ | „ 50 „ |
| 4. Strahlungsverlust . . . | 340 „ | „ 20 „ |

Diese Rechnung setzt bei Berücksichtigung des Feuchtigkeits- und chemisch geb. Wassers (12 + 5 Proc.) voraus, dass die Verkokung das entwickelte Gas verbraucht. Würde die Wärmemenge der sog. Abhitze, 700 bis 800 w für 1 k Kohle, bis auf Kamintemperatur von etwa 250° dazu verwendet, die Verbrennungsluft vorzuwärmen, so würden der Ofenbeheizung 500 w, d. i. etwas mehr als 30 Proc., wieder gewonnen, und entsprechend viel Gas würde verfügbar sein. — Die grösste Leistungsfähigkeit hat der sog. Unterfeuerungsofen. — Wenn in die heisse Ofenkammer eine frische Kohlenfüllung gebracht ist, so tritt alsbald in der Berührungsschicht an den Wänden nach Verdampfung der Feuchtigkeit in derselben die Entgasung der Kohle ein. Die entstehenden Kohlenwasserstoffe aber, namentlich Theerbildner, werden durch die noch kühle Nachbarschicht in Masse zu Theer verdichtet, und es entsteht eine Verkokungsnaht, eine theerige Masse, die auf der Wandseite erhitzt wird, auf der Innenseite aber vermöge der gewaltigen Wärmeabsorption durch die Verdampfung kühl, d. h. nicht über 100° heiss ist. Auf der Innenseite in die Kohlenfüllung eindringende Wasserdämpfe verdichten sich in derselben, und so kann man nachweisen durch Probenahme aus dem Innern, dass der Feuchtigkeitsgehalt der Kohle in den ersten Stunden sogar um mehrere Procent zunimmt und dass ganz trocken eingebrachte Kohle eine Zeit lang aus dem chemisch gebundenen Wasser der Kohle eine gewisse Feuchtigkeit aufnimmt. — Bei einer Ofenfüllung mit etwa 30stündiger Garungszeit verschwindet die Feuchtigkeit der Kohle im Innern, die ursprünglich etwa 10 Proc. betrug, mit dem letzten Rest erst nach der Hälfte der Garungszeit. Bestände diese Verkokungsnaht, die 30 bis 40 mm stark ist und auf der Wandseite von einer Wärmequelle von mehr als 1000 bis 1300° aus beheizt, auf der Innenseite aber durch Wärmeabsorption der Dämpfe kühl gehalten wird, nicht, würde die Temperatur gleichmässig abnehmend in das Innere der Füllung dringen, so wäre eine Verkokung nicht möglich. Denn es ist

ja bekannt, dass die Entgasung der Kohle schon bei minderer Temperatur vor sich geht und ohne irgend welche Koksbildung sich vollständig bei 300 bis 500° etwa bewirken lässt. Diese Gasbildung ist dann eine so allmählich vorschreitend sich vertheilende, dass die Theerbildner eine Scheidewand nicht aufrichten können. Darum erfordern die vermöge ihrer Flözzone theilweise entgasten, sog. mageren Kokskohlen so besonders heisse Ofenwände, um die Entwickelung der Theerbildner zu concentriren und dadurch die Nahtbildung zu fördern; denn die gesteigerte Vergasung hält die Innenseite doch kühl. Die gasreicheren sog. Fettkohlen kommen aus demselben Grunde mit minder heissen Ofenwänden aus. — Diese Verkokungsnaht bildet die Scheidewand aus Dicktheer zwischen der rohen, fast intacten Kohle und festen, aber noch nicht entgasten Koks. Theilt man diese Scheidewand in eine Innenschicht (Kohlenseite), Mittelschicht und Aussenschicht (Koksseite) und unterwirft diese Schichten für sich der Destillationsuntersuchung, so findet man bemerkenswerthe Unterschiede (Versuch a siehe Tabelle S. 21). Der Koksrückstand nimmt also nach der Innenseite ab. Die Theerentwickelung ist auf der Koksseite fast auf ein Drittel zurückgegangen und die Leichtöle sind schon zur Hälfte fort. Bemerkenswerth ist noch, dass die Stickstoffentwickelung, d. h. die Ammoniakbildung, nur geringe Unterschiede zeigt, dass auf der Innenseite sie noch vollständig und nach der Koksseite nur wenig geringer ist. Das beweist, dass die $NH_3$-Entwickelung hauptsächlich erst bei der weiteren Entgasung der bereits fest gewordenen Kokspartien vor sich geht. Man hat hierin ein wesentliches Moment für die Begründung der so beschränkten Stickstoffumsetzung bez. $NH_3$-Bildung zu erkennen, an dem alle Mittel, diese Stickstoffumsetzung zu vermehren, gescheitert sind und voraussichtlich scheitern werden. Verfährt man mit der Kokspartie einer nicht völlig garen Ofenfüllung auch in der Weise, dass man sie von der Scheidewand aus in Schichten theilt und Proben dieser Schichten der Destillation unterzieht, so erhält man weitere bemerkenswerthe Ergebnisse (Versuch b). Darnach nehmen die entwickelten Gasmengen nach der Wandseite rasch aber stetig ab und sind im fertigen Koks gleich Null. Theer und Leichtöle und mit ihnen auch das Ammoniak verhalten sich hier in ähnlicher Weise abnehmend. Wenn das Vorschreiten der Entgasung mit dem dort in Schaulinien (Fig. 9 S. 22) vorgeführten Vorschreiten der Temperatur nach der Mitte der Ofenfüllung zusammengehalten wird, so ergibt sich eine ziemlich breite Zone zwischen Anfang und Ende der Entgasung. In dieser Zone können die entwickelten Gase ungefährdet aufsteigen; die aus der Scheidewand oder deren Nähe sind am reichsten an schweren Kohlenwasserstoffen, während die übrigen Gase, je mehr sie dem Ende der Entgasung entstammen, ärmer an diesen Kohlenwasserstoffen sind und fast nur aus Wasserstoff bestehen. Nähert sich die rohe Kohle ihrem Ende, so nimmt mit dieser Abnahme des rohen Innern die Menge des Gases aus der Scheidewand oder deren Nähe ab, während die Gasmenge aus dem übrigen Theil der Entgasungs-

| | | (Versuch a) | | | | | (Versuch b) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Destillationsschicht | | | Destillationsschicht | | | | | | |
| | a | b | c | a | b | c | d | e | f | g |
| Koksausbeute . . . . . . . Proc. | 86,0 | 83,4 | 80,9 | 99,3 | 98,9 | 96,7 | 94,5 | 91,3 | 87,1 | 81,6 |
| Gasmenge bei 760 mm Druck, bei 0° u. trocken, cbm f. 1 t | 247,1 | 241,0 | 259,0 | 10,8 | 11,6 | 55,2 | 111,1 | 204,5 | 247,3 | 280,4 |
| „ 15° „ feucht | 265,1 | 258,6 | 277,9 | 11,6 | 12,5 | 59,2 | 119,2 | 219,4 | 265,3 | 300,8 |
| einschl. $CO_2$, $SH_2$, $C_6H_6$ | 272,8 | 266,6 | 286.5 | 12,6 | 14,2 | 62,1 | 123,1 | 223,7 | 272,9 | 310,0 |
| Ammoniak . . . . . . . . . . | 0,32 | 0,34 | 0,35 | 0,00 | 0,00 | 0,05 | 0,18 | 0,24 | 0,30 | 0,32 |
| „ flüchtig als Sulfat . . . | 1,20 | 1,24 | 1,31 | 0,00 | 0,00 | 0,17 | 0,67 | 0,94 | 1,08 | 1,17 |
| „ nichtflüchtig als Sulfat . . | 0,06 | 0,07 | 0,07 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,06 | 0,11 | 0,06 |
| Summe Sulfat Proc. | 1,26 | 1,31 | 1,37 | 0,01 | 0,02 | 0,20 | 0,71 | 1,00 | 1,18 | 1,23 |
| Flüchtige Bestandtheile zus. . Proc. | 13,99 | 16,55 | 19,13 | 0,65 | 1,10 | 3,31 | 5,49 | 8,67 | 12,86 | 18,42 |
| Theer . . . . . . . . . . Proc. | 1,03 | 1,98 | 2,70 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,17 | 0,83 | 2,29 |
| Gaswasser . . . . . . . . Proc. | 4,65 | 4,85 | 5,06 | 0,09 | 0,01 | 1,10 | 2,13 | 2,79 | 3,21 | 3,9 |
| Kohlensäure . . . . . . . Proc. | 1,12 | 0,97 | 0,99 | 0,20 | 0,34 | 0,58 | 0,77 | 0,75 | 1,10 | 0,91 |
| Schwefelwasserstoff . . . . Proc. | 0,17 | 0,23 | 0,26 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,08 | 0,25 | 0,35 |
| Benzol . . . . . . . . . Proc. | 0,31 | 0,59 | 0,67 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,15 | 0,81 |
| Summe Proc. | 7,28 | 8,62 | 9,68 | 0,55 | 0,97 | 2,59 | 3,28 | 4,08 | 5,86 | 8,51 |
| Gas (Differenz) . . . . . . Proc. | 6,71 | 7,93 | 9,45 | 0,10 | 0,13 | 0,72 | 2,21 | 4,59 | 7,00 | 9,91 |
| Feuchtigkeit . . . . . . . Proc. | 0,05 | 0,39 | 0,37 | | | | | | | |
| N-Gehalt Kohle . . . . . Proc. | 1,69 | 1,61 | 1,74 | | | | | | | |
| N-Gehalt Koks . . . . . Proc. | 1,44 | 1,61 | 1,54 | | | | | | | |

zone, an sich schlechter, zunimmt. Daraus erklärt sich in erster Linie die Thatsache, dass eine Kammerfüllung im Fortgang der Verkokung schlechteres Gas liefert, das gegen Ende vorwiegend nur aus Wasserstoff besteht. — Nicht in dem Maasse, wie man wohl annimmt, ist die Einwirkung der von dem Gas durchstrichenen glühenden Koksschichten von Einfluss auf seine Verschlechterung; diese Einwirkung tritt daran erkennbar auf, dass die

bereits gespaltenen Koksstücke von einer Schicht reinen Kohlenstoffs (Graphit) überzogen sind, wie der Augenschein lehrt und leicht dadurch nachgewiesen werden kann, dass man den Aschegehalt an der Oberfläche solcher Koksstücke vergleicht mit dem im Innern. Neben dem Koksrückstand der Theernaht mag auch dieser Graphit noch als Kitt für die Koksbildung wirken, und in höherem Grade im oberen Theile des Kokskuchens, den sämmtliche Gase durchstreichen müssen; man kann leicht nachweisen, dass die Graphitablagerung in dem oberen Theile des Kokskuchens eine stärkere ist als in dem unteren, ein Umstand, welcher als günstig für die Beschaffenheit des Koks gelten muss; denn er wirkt ausgleichend auf die weniger dicht gelagerte obere Ofenfüllung, die geeignet ist, weniger dichten Koks zu liefern. An den Schaulinien, welche die Temperaturmessungen im Innern der Ofenfüllung wiedergeben (Fig. 9), erkennt man an keiner Stelle ein Stocken oder ein Zurückgehen der Temperatur, ein Beweis, dass die Einwirkung der frischen Füllung des Nachbarofens bei Nebenproductenöfen überschätzt worden ist und wird. Bei gewöhnlichen Oefen, deren Beheizung von ihrer eigenen Gasentwickelung abhängig ist, liegt dieser Fall anders. Im übrigen aber sind die Vorgänge im Querschnitt der Kammerfüllung immer dieselben, auch wenn diese Kammern Gasretorten sind. — Die Destillations-Koksöfen haben sich so ausgestaltet, dass die Füllung ihrer Kammern ein langgestrecktes Kohlenprisma und die Kammerwände sie umgebende Wärmeprismen darstellen.

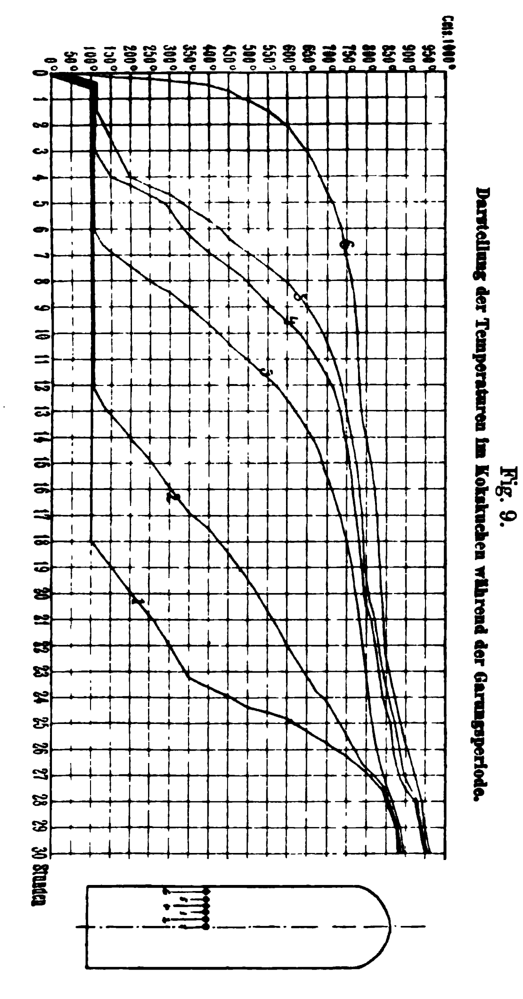


Fig. 9. Darstellung der Temperaturen im Kokskuchen während der Garungsperiode.

Nur von den Langseiten, insonderheit aber nicht von oben, erhält das Kohlenprisma Wärmezufuhr. Diese Ausgestaltung der Destillations-Koksöfen ermöglicht es, dass sie aus wenig gasreichen Kohlen ein Durchschnittsgas erzeugen, welches dem Leuchtgas mancher Gasfabrik kaum nachsteht. Die Analyse des Betriebsgases einer solchen Anlage und des Leuchtgases einer städtischen Gasanstalt des Bezirkes ergab:

| | Koksanlage: | Gasanstalt: |
|---|---|---|
| $CO_2$ . . . . . | 1,4 Proc. | 1,70 Proc. |
| O . . . . . . | 0,0 „ | 0,60 „ |
| CO . . . . . . | 6,6 „ | 7,10 „ |
| $C_mH_n$ . . . . . | 3,2 „ | 3,00 „ |
| $CH_4$ . . . . . | 25,0 „ | 28,62 „ |
| H . . . . . . | 56,4 „ | 52,75 „ |
| N . . . . . . | 7,4 „ | 6,11 „ |

Erhöhung des Heizwerthes von Brennstoffen. L. Stöckmann behauptet, dass Brennstoffe durch Zusatz eines Körpers, welcher eine feine Zertheilung der Kohle bewirkt, ohne selbst zu brennen oder zu schmelzen, eine höhere Heizkraft erhalten. Diesen Unsinn bestätigt Dr. Uffelmann in Cassel durch mehrere sogenannte Gutachten. Braunkohle von 4600 w Brennwerth mit Steinkohlenasche gemischt soll darnach ergeben haben:

1 Th. Asche und 3 Th. Kohlen = 5131 w
1 „ „ „ 2 „ „ = 5200 „
1 „ „ „ 1 „ „ = 5254 „
3 „ „ „ 2 „ „ = 4611 „

„Gleiche Theile Braunkohle und Asche der Förderkohle ergaben demnach: Für 1 k des Gemisches 5254,6 Calorien, während 1 k Braunkohle 4600,2 Calorien besitzt. Da nun 1 k des Gemisches in der That nur aus 0,5 k Kohle besteht. das Uebrige ja nur zur Erzielung eines höheren Heizwerthes zugefügt ist und keinen Brennwerth besitzt, so ist demnach eine Erhöhung von 5909,0 Calorien durch dieses Verfahren per 1 k Braunkohle constatirbar, demnach erhöht sich der Heizwerth der Braunkohle durch diesen Zusatz um mehr als das Doppelte.“

Sodann am 29. Oct. 1901: „Die angewandte Steinkohle war gewöhnliche Heizkohle vom ermittelten Heizwerthe von 6877,6 Calorien. Der Torf stammt aus einem Torfmoor in der Gegend von Bremen. Er hatte einen Heizwerth von 3715,7 Calorien.

Es ergaben nun: 1 Th. Steinkohle und 1 Th. Torf = 6015,9 Calorien, welche für sich besassen 6877,6 und 3715,7 Colorien = 10593,3 : 2 = 5296,65 Colorien.

1 Th. Steinkohle und 1 Th. Schlacke = 5662,0 Calorien, welche für sich besassen 6877,6 und 0 = 6877,6 : 2 = 3438,8 Colorien.

1 Th. Torf und 1 Th. Schlacke = 4777,4 Calorien, welche für sich besassen 3715,7 und 0 = 3715,7 : 2 = 1857,85 Colorien.“ (Solche Unwissenheit sollte man nicht für möglich halten! F.)

In dem Gutachten vom 3. Dec. 1901 wird behauptet: „Bei den Versuchen mittels Calorimeters (von Fischer[1]) war auffällig, dass bei reinem Sauerstoffstrome und unreinem Sauerstoffstrome bei unvermischten Brennstoffen dieselben Resultate erzielt wurden, während bei vermischtem Sauerstoffstrome mit Luft bei den gemischten Brennstoffen ein ungleich höherer Heizwerth erzielt wurde.“ (Mit meinem Calorimeter wird man bei Luftzuführung wegen unvollständiger Verbrennung wohl weniger, aber selbstverständlich niemals mehr Wärme finden können. F.)

---

1) Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 4. Aufl., S. 22 (Stuttgart 1901).

## Erdöl, Paraffin.

Das Erdölvorkommen bei Wietze bespricht J. H. Sachse (Glf. 1902, 302). Das Oel aus einer Tiefe von 150 bis 170 m liefert

0,5 Proc. Benzin, wasserhell, spec. Gew. 0,725,
6,0 „ Ia Petroleum, wasserhell, spec. Gew. 0,800,
6,0 „ IIa Petroleum, gelbl. Stich, spec. Gew. 0,840,
20,0 „ Spindelöl,
22,0 „ Maschinenöl I,
22,0 „ Maschinenöl II,
10,0 „ Goudron.

Der Goudron liess sich weiter zerlegen in rund

70 Proc. paraffinhaltiges Oel und
30 „ Koks.

In den Teufen von 250 bis 300 m wurde in Wietze ein Oel erbohrt, das wesentlich leichter ist; es ergaben Laboratoriumsuntersuchungen

rund 6 Proc. Rohbenzin,
„ 34 „ rohes Petroleum,
„ 60 „ Petroleumrückstand.

Diesem Oel entspricht das von der Erdölbohrgesellschaft Horst in Horst bei Meinersen erbohrte Oel ziemlich genau.

Die galizische Rohölproduction für das Jahr 1901 wird auf 452 200 t angegeben. Den grössten Aufschwung haben die Gruben in Boryslaw genommen. Diese Gruben sowie die in Schodnica und Urycz lieferten etwa 64 Proc. der Gesammterzeugung. In Boryslaw wurde das meiste Oel im dritten Horizont, zwischen 600 und 900 m, gefunden. Einzelne Schächte zwischen 800 bis 900 m pflegten täglich 30 bis 70 t auszuwerfen. Eine Uebersicht über die galizischen Rohölgruben ist in folgender Tabelle enthalten:

| Revier-Bergamt | Gruben-anzahl | Zahl der Bohr-löcher | Rohöl-production | An die Raffinerien expedirt |
|---|---|---|---|---|
| Jaslo . . . . . | 101 | 929 | 108 780 t | 108 400 t |
| Drohobycz . . . | 105 | 912 | 331 730 | 282 160 |
| Stanislawów . . | 34 | 148 | 11 690 | 12 120 |
| Zusammen 1901 | 240 | 1989 | 452 200 t | 402 680 t |

Petroleum in Rumänien. Der erste grosse fliessende Petroleumbrunnen Rumäniens wurde in den achtziger Jahren erbohrt und lieferte unerwartet grosse, kaum zu bewältigende Mengen. Seitdem erst begann sich eine nennenswerthe rumänische Petroleumindustrie zu entwickeln. Die Rohölerzeugung Rumäniens stellte sich im J. 1895 auf ungefähr 76 000 t, im J. 1896 auf ungefähr 80 000 t und im J. 1897 auf ungefähr 110 000 t, im J. 1898 auf ungefähr 180 000 t und im J. 1899 auf ungefähr 250 000 t.

Die Erdölindustrie in Japan und Mexiko entwickelt sich langsam, desgl. in Peru (Chem. Ind. 1902, 22 u. 202).

Die **Baku-Oelfelder** sind sehr ergiebig.

| | 1899 Fass | 1900 Fass |
|---|---|---|
| Balakhani-Sabunchi . . | 41 488 802 | 45 152 852 |
| Romani . . . . . . . | 11 831 692 | 13 768 476 |
| Bibi-Eibat . . . . . . | 9 700 897 | 13 097 415 |
| Zusammen | 63 021 391 | 72 018 743 |

Zur Erzeugung der für die Ausführung der Bohrungen und die Schöpfwerke erforderlichen Betriebskraft wird Oel verwandt. Je tiefer die Bohrungen gehen und eine je grössere Anzahl Quellen nothwendig ist, um eine bestimmte Quantität Petroleum zu produciren, um so grösser wird naturgemäss auch der Verbrauch von Oel sein.

**Erdöl im Rheinthal.** C. **Engler** (Chem. Ind. 1902 Nr. 3) hat in einem Muschelkalk des Lias bei Station Rothmalsch zwischen Karlsruhe und Heidelberg, ebenso in der Nähe von Badenweiler, wiederholt Muscheln und Ammoniten aufgefunden, deren Wohnkammern fast vollständig mit Petroleum angefüllt waren, und neuerdings hat er in Gemeinschaft mit Flachs das Bitumen, welches mittels Benzin aus dem benachbarten, bis in die Gegend von Reutlingen in Württemberg auftretenden Posidonomienschiefer extrahirt wurde, untersucht, wobei sich ergab, dass in dem Bitumen schon charakteristische Bestandtheile des Erdöls, so insbesondere Asphalt, Pech und Paraffin enthalten sind. Die Elementaranalyse ergab ebenso eine dem Erdöl fast gleichkommende Zusammensetzung und mit Leichtigkeit geht dieses Bitumen beim Erhitzen unter Druck in Petroleum über. Dass ein solches Bitumen, von dem die gewaltigen Liasschiefer-Ablagerungen bis zu 11 Proc. enthalten, unter besonderen äusseren Bedingungen der Temperatur und namentlich auch des Druckes, wie sie eintreten mussten bei den gewaltigen Rutschungen und Reibungen, die mit der Bildung des Rheinthals in Verbindung standen, leicht in Petroleum übergeht, ist selbstredend, und man findet es eben dann in dem porösen Gestein, in Rissen und Klüften, in die es sich hineinzieht oder in die es hineingepresst wird. So etwa kann man sich die Bildung des Erdöls nicht allein im Rheinthal, sondern überhaupt die sehr vieler Petroleumlager vorstellen. Je nach den verschiedenen Bedingungen von Temperatur und Druck haben sich voraussichtlich die verschiedenen Petroleumsorten in der Natur gebildet, deren typischen Verschiedenheiten hauptsächlich nur verschiedene Mengenverhältnisse der darin stets enthaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe der Methanreihe und der Naphtenreihe, der Olefine, Terpene und Benzolhomologen, der stickstoffhaltigen und schwefelhaltigen Stoffe, des Asphalts, Pechs und Paraffins u. dgl. zu Grunde liegen. — Bis jetzt hat man im Rheinthal Petroleum hauptsächlich erst auf der linken Rheinseite längs der Lehne der Vogesen gefunden; in grösster Menge bei Pechelbronn, südlich und südwestlich von Weissenburg, wo nach einem Bericht aus dem Jahre 1498 schon eine Oelquelle unweit der jetzigen Oelbergwerke bekannt war und nach anderen Nachrichten schon im

16. Jahrhundert Oel zum Brennen auf Lampen gesammelt wurde. Im Jahre 1735 beschäftigte sich ein griechischer Arzt Namens Eryn von Erynnis mit der Ausbeutung desselben Oelvorkommens; 1745 erwirbt de la Sabloniere das Terrain, führte eine Anzahl Bohrungen aus und findet Oel, worauf er sich mit le Bel vereinigt, der später das Oelwerk allein übernahm und weiterbetrieb. In der Familie le Bel verblieb das Werk bis zu seiner Umwandlung in eine Actiengesellschaft vor 12 Jahren. Neben dieser älteren Gesellschaft arbeiten mehrere neue, unter diesen auch eine grosse holländische Compagnie. Einzelne Oelfunde erstrecken sich bis ins Oberelsass in die Nähe von Altkirch. — Neuerdings hat man auch versucht, Petroleum in noch grösserer Entfernung von Pechelbronn in der Ebene des Rheinthals, unweit Kandel, auf der Linie Landau-Lauterburg, etwa 1 Stunde nördlich von der Lauter inmitten des pfälzischen Bienwaldes aufzufinden. In der Nähe des Ortes Büchelberg wurden bis jetzt zwei Bohrlöcher niedergetrieben, welche beide Petroleumgase und Spuren von flüssigem Petroleum ergaben. Im ersten Bohrloch trat bei einer Tiefe von 290 m in der Nacht vom 11. zum 12. Dec. 1900 das Gas plötzlich mit solcher Gewalt hervor, dass es nicht mehr möglich war, die Laternen zu beseitigen, so dass die Gasquelle in Brand gerieth, den Bohrthurm entzündete und niederbrannte. Die Analyse des Gases ergab:

| | I | II |
|---|---|---|
| Methan | 79,6 | 79,8 Proc. |
| Aethan | 3,7 | 2,9 „ |
| Olefine | — | — |
| Kohlensäure | — | — |
| Sauerstoff | 2,3 | 2,7 „ |
| Stickstoff | 14,4 | 14,6 „ |

Diese Resultate stimmen mit der Zusammensetzung der Erdölgase im Allgemeinen und hinsichtlich des Methan- und Stickstoffgehaltes speciell mit derjenigen der Pechelbronner Erdölgase überein und lassen einen Zusammenhang ihres Auftretens mit demjenigen von Erdöl mit Wahrscheinlichkeit erkennen. Die Bohrungen werden deshalb auch fortgesetzt.

Das Erdöl und seine Beziehungen zum Pflanzenreich bespricht G. Krämer (Verh. Gewerbfl. Sitzb. 1902, 93); Erdwachs und Erdöl sind aus Algenbildungen entstanden.

Erdölbildung. Wird nach P. Sabatier und Senderens (C. r. 134, 1185) Acetylen durch einen Ueberschuss von Wasserstoff in Gegenwart von fein vertheiltem Nickel hydrirt, so bilden sich als Nebenproducte flüssige Condensationsproducte, die in ihren Eigenschaften dem amerikanischen Petroleum gleichen. Andererseits liefern die durch Ueberleiten von Acetylen über fein vertheiltes Nickel bei 200° entstehenden flüssigen Condensationsproducte bei darauffolgender Hydrirung durch überschüssigen Wasserstoff in Gegenwart von Nickel ein Gemisch von Methan- und Naphten-Kohlenwasserstoffen, welches dem kaukasischen

Petroleum sehr ähnlich ist. Wird diese nachträgliche Hydrirung bei einer Temperatur oberhalb 300° ausgeführt, so zersetzt sich ein Theil der Cyklohexane wieder, und das Gemisch enthält ungesättigte cyklische Kohlenwasserstoffe, entspricht also dem galizischen Petroleum. Wird das Acetylen, mit etwas Wasserstoff gemischt, über das Nickel geleitet, so entsteht ein zwischen dem amerikanischen und kaukasischen liegendes Petroleum. Darnach ist anzunehmen, dass im Erdinnern freie Alkali- und Erdalkalimetalle und ebenfalls Carbide dieser Metalle sich finden. Beim Eindringen von Wasser liefern dieselben Wasserstoff und Acetylen. Diese beiden Gase in wechselndem Verhältniss gemischt, treffen auf ihrem Wege fein vertheilte Metalle, wie Nickel, Kobalt, Eisen, reagiren mit diesen in der angegebenen Weise und veranlassen so die Bildung der verschiedenen Petroleumarten (?).

Rumänisches Erdöl der Steana Romana-Gesellschaft ist nach G. Schultz (Chemzg. 1902, 451) dem amerikanischen mindestens gleichwerthig. Rumänisches enthielt 0,016 Proc. Schwefel, zwei amerikanische (I, II) 0,024 bez. 0,013 Proc. Destillationsproben ergaben:

| | Leichte Oele bis 150° | Brennöle 150 bis 300° | Schwere Oele über 300° |
|---|---|---|---|
| Rumänisches Petroleum . . . | 22,33 | 73,00 | 4,66 |
| I. Standard white . . . . . | 20,0 | 54,33 | 25,66 |
| II. Water white . . . . . . | 7,33 | 81,66 | 11,0 |

Versuche über Brenndauer und Lichtstärke ergaben:

| Rumän. Petroleum: | | Standard white: | |
|---|---|---|---|
| bei Beginn (nach 35 Min.) | 6,41 Normalkerz., | bei Beginn (nach 30 Min.) | 6,41 Normalkerz. |
| nach 2 Std. 35 Min. | 6,01 „ | nach 2 Std. 30 Min. | 6,29 „ |
| „ 6 „ 35 „ | 6,41 „ | „ 6 „ 30 „ | 4,51 „ |
| „ 10 „ 30 „ | 5,44 „ | „ 10 „ 30 „ | 3,88 „ |
| „ 14 „ — „ | 5,44 „ | „ 13 „ 30 „ | 3,16 „ |
| | | „ 14 „ — „ | 3,16 „ |

| Water white: | |
|---|---|
| bei Beginn (nach 35 Min.) | 6,41 Normalkerzen, |
| nach 2 Std. 35 Min. | 6,29 „ |
| „ 6 „ 35 „ | 5,99 „ |
| „ 10 „ 30 „ | 5,27 „ |
| „ 12 „ 30 „ | 4,65 „ |
| „ 13 „ 5 „ | 1,62 „ |

Bei den amerikanischen Oelen nimmt also die Lichtstärke viel rascher ab.

Der Verbrauch betrug für Stunde und Normalkerze bei:

| | |
|---|---|
| Rumänischem Petroleum . . | 2,96 g, |
| Standard white . . . . . | 3,87 „ |
| Water white . . . . . . | 3,48 „ |

Erdöl von Beaumont enthält nach Richardson und Wallace (Eng. Min. 73, 352) freien Schwefel.

Erdöl von Grosny liefert nach Charitschkow:

| | Proc. | Spec. Gewicht |
|---|---|---|
| Benzin . . . . | 4 bis 5 | 0,690 bis 0,715 |
| Kerosin . . . . | 19 „ 20 | 0,810 „ 0,825 |
| Rückstände . . . | 64 „ 67 | 0,930 „ 0,946 |

Die zwischen dem Benzin und Kerosin liegende Fraction, das Ligroin, würde 10 bis 12 Proc. betragen. In der Praxis werden kaum mehr als 10 Proc. Kerosin gewonnen, da in Folge der eigenthümlichen Lage der Naphtaindustrie die Production der Rückstände die Hauptsache ist. Die Elementar-Zusammensetzung der Naphta von 0,906 spec. Gew. ist folgende: C 86,41, H 13,0, N 0,07, S 0,1, Sauerstoff (Differenz) 0,4, Asche 0,12 bis 0,30 Proc. Aus den Fractionen mit den niedrigsten Siedepunkten 13 bis 20° lassen sich durch Reinigung Fractionen von 14 bis 17° und 17 bis 20° erzeugen, welche Mischungen von Butan und Pentan, erkannt an der Dampfdichte und Zusammensetzung, vorstellen. Die Fractionen 28 bis 32° und 32 bis 36° haben die Dampfdichte und Zusammensetzung, die auf normales Pentan hindeutet. Die Fraction 68 bis 71° besteht aus normalem Hexan. Bei 80° steigt das spec. Gewicht sehr schnell, was auf Anwesenheit von Hexanaphten und Methylhexanaphten beruhen kann, doch gelang es nicht, diese zu isoliren. Aus der Fraction 84 bis 93° konnte ein Kohlenwasserstoff von 0,713 spec. Gewicht und einer Zusammensetzung nahe dem Heptan erhalten werden, doch scheint das normale Heptan gegen seine Isomeren an Gehalt geringer zu sein. Aus den Fractionen 97 bis 99° wurde durch ein Nitrirgemisch die Anwesenheit von Toluol, bei noch höheren Fractionen die von Xylol und Oktan festgestellt. Ueber die Zusammensetzung und Structur der Kohlenwasserstoffe der höher siedenden Fractionen, des Solaröles und der Rückstände, lassen sich ebenso wie für die Bakuer Erdöle nur hypothetische Angaben machen. Naphtasäuren enthält die Grosnyer Naphta ebenso wie die Bakuer. Schwefelverbindungen kommen in den niedrigen Fractionen reichlich vor, daher hat das Rohbenzin einen unangenehmen Geruch. (Westn. shirow. weschtsch. 1902, 133; Chemzg. 1902, 179.)

Fractionirte Destillation von rohen Naphtasäuren. Nach A. Lidow (das. S. 119) finden die bei der Reinigung des Petroleums in grossen Mengen abfallenden Naphtasäuren in der Technik immer mehr Verwendung, z. B. zur Herstellung von Seife, Tränken von Eisenbahnschwellen, Darstellung von Alizarinöl und von grünen Malerfarben (Kupfersalzen der Naphtasäuren) u. s. w. Die bei der Reinigung des Petroleums durch Alkali erhaltenen Abfälle werden zur Abscheidung der Naphtasäuren grösstentheils mit directem Dampf erhitzt, wobei sich eine Schicht von in der Seife gelösten Kohlenwasserstoffen abscheidet. Die Seifenlösung wird mit Säure zersetzt und die abgeschiedenen Naphtasäuren mit Wasser gewaschen und getrocknet. Eine Mischung der rohen Naphtasäuren hat das spec. Gewicht 0,950 bis 0,980 und lässt sich ohne Zersetzung bis 360° destilliren. Je nach der Sorte der ver-

arbeiteten Naphta unterliegt auch die Zusammensetzung der Naphtasäuren Schwankungen. Ausser Naphtasäuren sind stets anwesend Kohlenwasserstoffe, Körper mit phenolartigem Charakter und andere Verbindungen. Ein Muster von 0,9567 spec. Gew., der Säurezahl 213,9 und der Jodzahl 3,8 gab folgende Fractionen:

| | Proc. | Säurezahl | | Proc. | Säurezahl |
|---|---|---|---|---|---|
| I. 130 bis 180° | 6 | 24 | V. 270 bis 290° | 15 | 262 |
| II. 180 „ 220° | 6 | 73 | VI. 290 „ 320° | 38 | 264 |
| III. 220 „ 250° | 10 | 144 | VII. 320 „ 360° | 10 | 270 |
| VI. 250 „ 270° | 10 | 217 | VIII. Zersetzungsproducte | | 107 |

Aus den Fractionen V bis VII, welche die grösste Menge der Destillate ausmachten, wurde eine Säure der Zusammensetzung $C_{18}H_{24}O_2$ berechnet, oder ein Gemisch von mehreren Säuren mit mehr oder weniger Atomen Kohlenstoff, was wahrscheinlicher ist.

Die Einwirkung von Nitroschwefelsäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe bespricht Markownikoff (Ber. deutsch. 1902, 1584).

Zur Bestimmung von Paraffin in Erdölrückständen behandelt C. Richardson (Eng. Min. 73, 653) die Probe mit Naphta.

Verfahren zum Abscheiden der in Mineralölen u. dgl. enthaltenen harzigen Bestandtheile von C. Däschner (D. R. P. Nr. 124 980) besteht in der Eintragung des dunklen Mineralöles in die durch einen Vorversuch festgestellte Menge hochsiedenden Fuselöles und tüchtigen Vermischung beider Flüssigkeiten in der Kälte in einem geschlossenen Mischkessel. Die Asphalt- und Pechstoffe fallen hierbei aus und haften fest am Boden und an den Wänden des Mischgefässes. Nach Einstellung des Mischens wird der Inhalt des Kessels auf etwa 50° erwärmt, noch einige Zeit der Ruhe überlassen und dann die amylalkoholische Lösung durch ein bis nahe zum Boden reichendes Rohr nach einem Rectificirkessel hinübergepumpt oder hinübergedrückt und das angewendete Lösungsmittel durch Abdestilliren mit überhitztem Wasserdampf wiedergewonnen, indem man es zweckmässig nach erfolgter Condensation in den Mischkessel zu neuer Verwendung zurücklaufen lässt. Die letzten Fuselölantheile werden durch Einströmenlassen von directem, auf etwa 200° überhitzten Wasserdampf verjagt, und das zurückgebliebene Extract bildet dann das benzinbeständige, reine Mineralöl. Andererseits wird nach Decantirung der amylalkoholischen Lösung das Mischgefäss erwärmt und auch hier durch Einströmen von überhitztem Wasserdampf die letzten Amylalkoholantheile verjagt und mit jenen aus dem Rectificirkessel kommenden in üblicher Weise condensirt und ebenfalls wiedergewonnen. Der Rückstand des Mischgefässes ist dann das glänzende, schmelzbare Asphaltpech, welches in heissem Zustand durch einen Bodenhahn abgelassen werden kann.

## Leuchtgas.

Verfahren zur Gasbereitung. Die deutsche Continental-Gasgesellschaft und J. Bueb (D. R. P. Nr. 131 804) wollen von der herkömmlichen ovalen bez. ⌂-förmigen Querschnittsform der Retorten ganz absehen, und diese, ähnlich wie die gemauerten Oefen auf den Kokereien, mit rechtwinkeligem Querschnitt versehen. Solche Oefen lassen sich dann leicht mit einem Presskuchen aus Kohlenstaub (J. 1901, 35) beschicken. Die Scharmotteretorte erhält einen rechteckigen Querschnitt von solcher Form, dass ihre Höhe grösser ist wie ihre Breite. Der Presskuchen jedoch ist von annähernd quadratischem Querschnitt, so dass die entwickelten Gase keine grosse Kohlenschicht zu durchziehen haben, andererseits aber, dass über den Presskuchen in der Retorte ein hinlänglich breiter Raum bleibt für den Gasabzug. Hieraus ergibt sich der Vortheil, dass man das Beschicken der Retorte mit dem Entleeren derselben verbinden kann, indem man ihr an beiden Seiten verschliessbare Oeffnungen gibt, welche beim Einschieben des Presskuchens beide geöffnet werden, so dass der eingeschobene Presskuchen den in der Retorte vorhandenen Koks vor sich her aus der hinteren Retortenöffnung herausschiebt. Dass nunmehr sowohl das Einbringen der zu vergasenden Kohle als auch das Ausbringen des fertigen Koks nicht mehr durch Ein- und Ausschaufeln bewirkt zu werden braucht, ermöglicht es, den Retorten eine wesentlich grössere Länge zu geben als bisher. Hierbei verfährt man am besten so, dass man die Retorten nach Art der Gliederkessel aus einzelnen Retortengliedern zusammensetzt. Man kann alsdann je nach dem zur Verfügung stehenden Raum beliebig viele solcher Glieder zu einer einzigen Retorte vereinigen.

Retortenofen mit schrägliegenden Retorten von P. Busse (D. R. P. Nr. 132 582) ist dadurch gekennzeichnet, dass die vordere Wand des Retortenofens, in welche die tieferen Enden der Retorte eingeführt sind, gewölbeartig gegen das Innere des Ofens gekrümmt ist.

Ladevorrichtung für schrägliegende Retorten von C. Eitle (D. R. P. Nr. 127 684) gehört zu den Ladevorrichtungen, die eine durch die Vor- und Rückbewegung der Ladebrücke zwangläufig bewegte Verschlussklappe haben. Die Ladebrücke besteht hier in einer an einem Hebel der Ladevorrichtung schwingenden Schurre. Dieser Hebel löst bei geringem Anheben der Schurre, indem man an ihm zieht, einen durch eine federnde Sperrklinke gehaltenen Hebel der Verschlussklappe aus, so dass die letztere geöffnet wird, während sie sich durch Aufhören des Zuges an dem ersteren Hebel wieder zwangläufig schliesst.

Kohlenbehälteranordnung für schrägliegende Gasretorten von Drory (D. R. P. Nr. 128 203) haben unabhängig von den Retortenöfen ihre Auflagerung auf freitragenden Consolen eines zu ihrer Lagerung dienenden Bockes, mit welchem diese Consolen ein

zusammenhängendes Ganze bilden. Diese freie Lagerung dient dem Zwecke, die mit der starken Ausdehnung der Retortenöfen in Folge der hohen Temperatur verbundenen Bewegungen von den Kohlenbehältern fernzuhalten.

Stossverbindung für zusammengesetzte Retorten von G. Richter (D. R. P. Nr. 127 282) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Stossflächen mit in einander greifenden Kämmen bez. Zähnen bez. entsprechenden Vertiefungen versehen sind, durch welche die zusammenzusetzenden Retortentheile an gegenseitiger Verschiebung verhindert werden.

Auswechselbarer Dichtungsring für Retortenmundstücke von R. Starcke (D. R. P. Nr. 126 631) ist zwischen dem Verschlussdeckel und dem Mündungsrand angeordnet und schützt den Mündungsrand vor Verunreinigung.

Anlage zur Beheizung von drei oder mehr Retorten mit ununterbrochenem Feuer und Betrieb. Nach Ritscher (D. R. P. Nr. 132 121) sind die Räume, in denen sich die Retorten befinden, rings um eine gemeinsame Feuerung angeordnet. Abstellbare Kanäle verbinden die Retortenräume unter sich, mit der Feuerung und dem Schornstein. Die Feuergase können daher durch eine beliebige Anzahl von Retortenräumen geleitet werden.

Ofen mit geneigten Retorten empfiehlt E. Drory (J. Gasbel. 1902, 537). Nach E. Merz (das. S. 597) betrug das zur Heizung nothwendige Koksmaterial in Cassel 13,5 bis 15 Proc. vom Vergasungsmaterial, in Heilbronn 16 Proc. bei Verwendung eines Gemisches von Saar- und Ruhrkohlen, wobei sich der Ruhrkoks als leichter schlackbar und weniger schlackenbildend erwies. In Mülhausen i. E. sind 13 bis 14 Proc. Koks unterfeuert worden; in England hat man ebenfalls 12,12 bis 14 Proc. Unterfeuerungsmaterial festgestellt. In dieser Hinsicht stehen also die Oefen mit geneigten Retorten in nichts den besten Generatoröfen nach. Im vergangenen Winter waren in Cassel an 11 Oefen mit 99 Retorten folgende Leute beschäftigt:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. Schicht: | | | | |
| | 1 Obmann | auf dem Entladeflur zu | 5,00 Mk. | = 5,00 Mk. |
| | 3 Mann | „ „ Ladeflur „ | 4,00 „ | = 12,00 „ |
| | 4 „ | „ „ Entladeflur „ | 3,60 „ | = 14,40 „ |
| | 2 „ | bei der Feuerung „ | 3,60 „ | = 7,20 „ |
| II. Schicht: | | | | |
| | 1 Obmann | auf dem Entladeflur zu | 4,70 Mk. | = 4,70 Mk. |
| | 3 Mann | „ „ Ladeflur „ | 4,00 „ | = 12,00 „ |
| | 4 „ | „ „ Entladeflur „ | 3,60 „ | = 14,40 „ |
| | 2 „ | bei der Feuerung „ | 3,60 „ | = 7,20 „ |
| | 20 Mann | | | = 76,90 Mk. |

Verarbeitet wurden 88 t Kohlen mit 26 000 cbm Gaserzeugung; es betrug somit der Arbeitslohn

für 1000 k Kohlen = 0,874 Mk.
„ 1000 cbm Gas = 2,96 „

Theerablaufkasten der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 125 595). Der Kasten *a* (Fig. 10 und 11) wird in bekannter Weise durch eine Scheidewand *b* in zwei Abtheilungen *c* und *d* getheilt, die unten mit einander in Verbindung stehen.

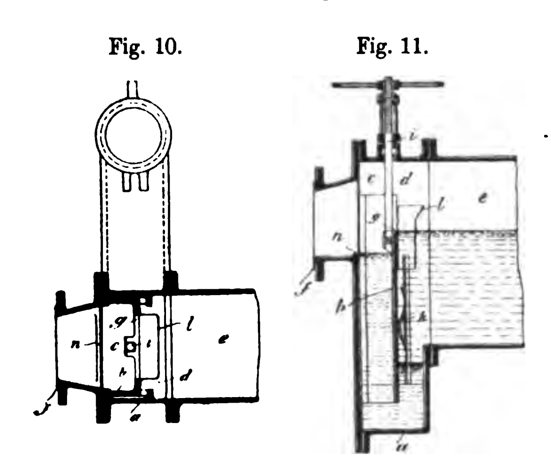


Fig. 10. Fig. 11.

Der sich in der Vorlage *e* oder dergl. auf dem Boden sammelnde Theer tritt in die Vertiefung unter die Scheidewand *b*, steigt unter dem Drucke der in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit in der äusseren Abtheilung *c* hoch und fliesst durch den Stutzen *f* ab. Die Scheidewand *b* ist verschiebbar und so angeordnet, dass ihre obere Kante *g* als Ueberlauf für das Ammoniakwasser dient und somit durch Veränderung der Höhenlage der Wand *b* unmittelbar der Flüssigkeitsstand in der Vorlage und die Tauchtiefe des Tauchrohres geregelt werden kann. Zu diesem Zwecke ist die Scheidewand *b* als Schieber ausgebildet, welcher durch eine damit verbundene Schraubenspindel *i* der Höhe nach verstellbar ist und im Innern des Kastens *a* in geeigneter Weise geführt wird. Die Abdichtung des Schiebers *b* erfolgt, wie üblich, durch eine gegen seine Rückseite anliegende Feder *k*, welche die Gleitflächen auf einander presst. Das oben an dem Schieber *b* angebrachte Blech *l* soll dazu dienen, die Oberflächenbewegung der in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit von der Ueberlaufkante *g* abzuhalten und somit die Erhaltung eines gleichmässigen Wasserstandes zu sichern.

Selbstthätige Bewässerungseinrichtung für Koksförderrinnen u. dgl. von Rackwitz (D. R. P. Nr. 135 131) ist dadurch gekennzeichnet, dass das den Wasserzufluss regelnde Absperrorgan bei der Bewegung des Fördergutes durch ein von dem Fördergut mitgenommenes Zwischenglied selbstthätig geöffnet, beim Leerlauf der Rinne dagegen durch die selbstthätige Rückbewegung des Zwischengliedes geschlossen wird.

Kokereigas als Leuchtgas. Nach Göhrum (J. Gasbel. 1902, 543) ist es möglich, bei richtiger Ofenconstruction und bei entsprechendem Betrieb selbst mit billiger Kohle ein Gas zu erzeugen, welches bezüglich seiner Leucht- und Heizkraft dem Retortengas nicht erheblich nachsteht. Durch getrenntes Auffangen von Leuchtgas (Verkaufsgas) und Heizgas für die Oefen kann bei vollständig entgastem Koks

ein mit dem Retortengas gleichwerthiges Verkaufsgas erzielt werden. Der Koksofenbetrieb stellt sich billiger als der Generatorofenbetrieb in Folge seiner geringeren Anlage- und hauptsächlich Instandhaltungskosten; ferner in Folge der geringeren Löhne im Ofenbetrieb, da dem Koksofen in grösseren Zwischenräumen grössere Massen zugeführt werden, sowie in Folge der Möglichkeit der Verwendung billigeren Ausgangsmaterials. Nach dem letzten Kohlensyndikatsbeschluss kostet z. B. der Grus der Fettkohle 7 Mk. bis 7,50 Mk., wohingegen als Richtpreis für Gasförderkohle 11,50 Mk. angesetzt ist.

Die Herstellung von Leuchtgas in Koksöfen besprach F. Schniewind (New-York) auf dem Ingenieurcongress zu Glasgow (J. Gasbel. 1902, 125). Das im Koksofen entwickelte Gas wird in zwei Fractionen aufgefangen, indem die für 1 t Kohle zuerst entweichenden 120 cbm als Leuchtgas, die letzten 140 cbm zur Heizung des Ofens verwendet werden (D. R. P. Nr. 127 550). Da nur der zuerst destillirende bessere Theil des Gases als Leuchtgas verwendet wird, so ist die Wahl der Kohle eine weniger beschränkte und kann mehr Rücksicht auf eine gute Koksqualität genommen werden. Bei dieser Anordnung wird Tag für Tag die gleiche Menge Leuchtgas erhalten. Um nun den Schwankungen im Verbrauch nachkommen zu können, ist eine Wassergasanlage als Hilfsanlage vorgesehen. Mit Hilfe dieser wird aus billiger Kohle oder Abfallkoks billiges Heizgas zur Heizung der Koksöfen hergestellt und es kann daher mehr Destillationsgas gewonnen werden. Da jedoch die Leuchtkraft des Destillationsgases mit zunehmender Vergasungszeit abnimmt, so muss bei Vergrösserung der Gasabgabe das Leuchtgas mit Benzol aufgebessert werden. Das erforderliche Benzol wird durch Waschen des Armgases mit Theeröl erhalten, welches dem Gase die lichtgebenden Bestandtheile (Benzol u. dgl.) entzieht. Durch Erwärmen wird das Benzol wieder aus den Theerölen ausgetrieben und dem Reichgase zugesetzt, während das abgekühlte Theeröl wieder zum Gaswaschen verwandt wird. — Im Sommer ist nur ein geringer Theil dieses Benzols aus dem Armgas erforderlich, um ein Gas von 20 Kerzen herzustellen. Der Ueberschuss an Benzol wird aufgespeichert, um während der Winterszeit bei erhöhtem Verbrauch dem Reichgas zugesetzt zu werden. Es lässt sich somit ein Gas von hoher Leuchtkraft aus Kokskohle allein herstellen, ohne dass Oel oder ein anderes Aufbesserungsmaterial erforderlich wäre. — Die United Coke & Gas Comp. in New York hat eine derartige Anlage von 400 Otto-Hoffmann-Oefen bei Everett in der Nähe von Boston für die New England Gas and Coke Comp. erbaut. Die Anlage ist seit Herbst 1898 in Betrieb und liefert täglich 1400 t Koks, welche fast vollständig in Boston und dessen nächster Umgebung verbraucht wird, und zwar für

| | |
|---|---|
| Locomotivheizung . . . . . | 700 t |
| Dampfkesselbeizung . . . . | 350 |
| Hausbrand . . . . . . . . | 350 |

Ungefähr 180 000 cbm Leuchtgas von 19 Kerzen Leuchtkraft werden an die Gaswerke Bostons verkauft. — Die neueste Anlage der United Coke & Gas Comp. besteht aus zwei Ofenbatterien von je 50 Oefen. Jeder Ofen besteht aus einer gasdichten Retorte (Fig. 13) von 13 m Länge, 0,45 m Breite und 2 m Höhe. Die Oefen stehen Seite an Seite und werden durch eine Verankerung zusammengehalten. Zur Erzielung einer gleichmässigen Beheizung sind die Retorten durch hohle Wände getrennt, welche von den Heizgasen durchstrichen werden. Jede Zwischenwand ist in zehn Abtheilungen *a* (Fig. 12) getheilt, von denen jede wieder vier Heizkanäle *3* enthält. Die zur Verbrennung erforderliche Luft wird in einem Paar Regeneratoren *7*, welche sich unter der Mitte der Ofenbatterie befinden, auf etwa 1000° vorgewärmt und gelangt durch einen senkrechten Kanal *8* unter die Ofensohle *4*, von wo sie durch seitliche Oeffnungen in die Zwischenwand tritt und hier mit dem Heizgas zur Verbrennung gelangt.

Fig. 12.

Längsschnitt eines Heizraumes. Längsschnitt eines Ofens.

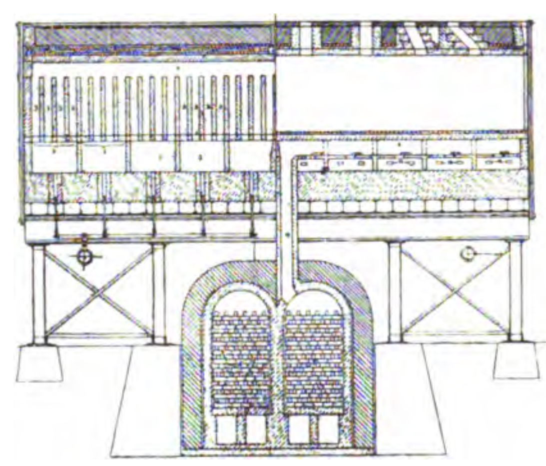
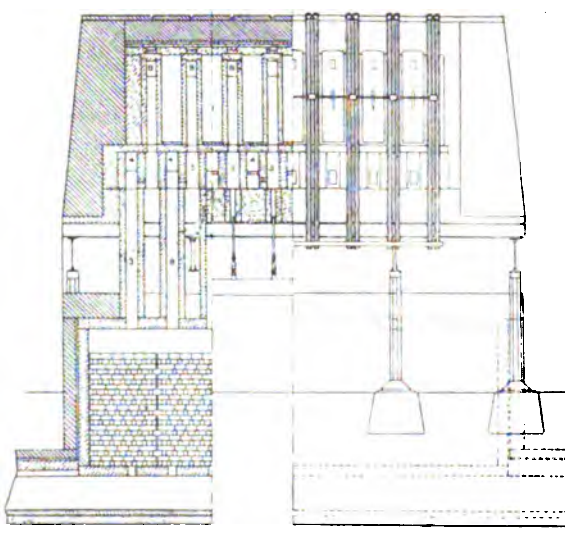


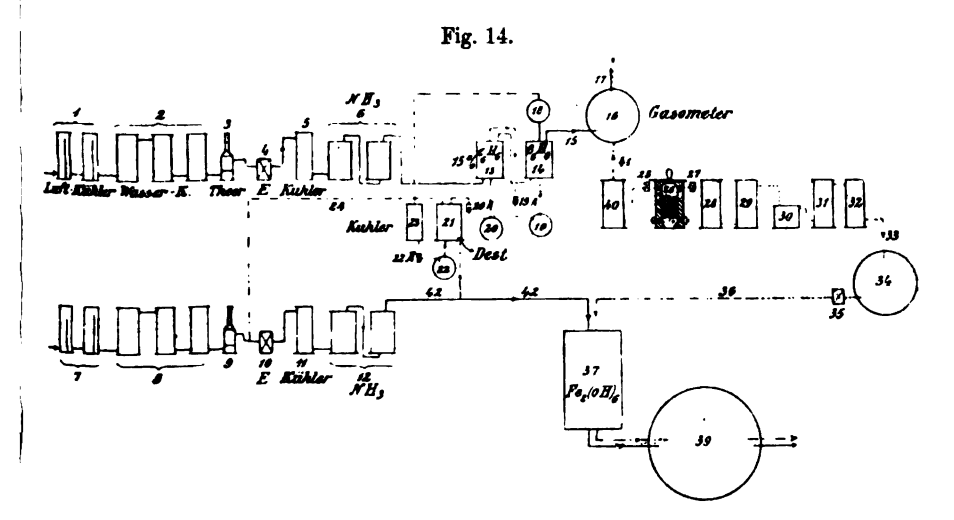
Fig. 13.

Längsschnitt. Ansicht.



Alle halbe Stunden wird der Gasstrom umgestellt. Die Verbrennungsgase steigen also abwechselnd auf der einen Seite des Ofens durch die senkrechten Kanäle *3* hoch und fallen auf der anderen Seite durch die entsprechenden Kanäle *3* unter die Ofensohle und in den zweiten Regenerator, von wo sie zum Schornstein gelangen. Die Regeneratoren sind von dem Ofen völlig unabhängig unter demselben angelegt, so dass deren Ausdehnung keinen Einfluss auf das Mauerwerk des Ofens ausüben kann. — Zwischen den beiden Ofenbatterien befindet sich der Kohlenhochbehälter, welcher die für zwei Tage erforderliche Kohle zu halten vermag. Durch ein Becherwerk wird die Kohle aus dem Waggon in den Hochbehälter gehoben. Aus dem Hochbehälter werden die Kohlen in einen Kohlenwagen von 8 t Inhalt abgelassen und auf Schienen, welche über die ganze Ofenbatterie laufen, nach den einzelnen Oefen gefahren. Der Wagen besteht aus einem langen schmalen Behälter, welcher auf dem Boden acht Röhren hat, durch welche die Kohle in die Ofenkammer geschüttet wird. Ist die Kohle entgast, so wird nach Oeffnen der beiderseitigen Thüren der Kokskuchen durch eine Ausdrückmaschine auf eine bewegliche Plattform gedrückt, wo er abgelöscht wird und von wo er in die Waggons gelangt. — Das Destillationsgas wird in zwei getrennten Vorlagen aufgefangen und in zwei getrennten Rohrleitungen nach dem Apparatenhaus gesaugt. Die eine Vorlage (*25*) dient für das anfangs destillirende „Reichgas", die andere (*26*) für das „Armgas", welch letzteres zur Ofenheizung dient. Beide Fractionen werden gleichmässig behandelt, indem sie (Fig. 14) durch Luftkühler (*1* u. *7*),

Fig. 14.




Wasserrohrkühler (*2* u. *8*), Theerabscheider (*3* u. *9*) von den Exhaustoren angesaugt und nach weiterer Kühlung (*5* u. *11*) in die Wascher (*6* u. *12*) gedrückt werden. Das von Theer und Ammoniak befreite Reichgas

gelangt in die Reiniger (*37*), von da in den Behälter für Leuchtgas und dann in die Stadtleitung. Das „Armgas" durchzieht nach den Ammoniakwäschern (*6*) noch zwei Benzolscrubber (*13* u. *14*), alsdann geht es in einen Zwischenbehälter (*16*), wo es mit Generatorgas gemischt werden kann und dann zur Heizung der Ofenbatterie zurück. Das herausgewaschene Benzol kann zur Carburation des Leuchtgases verwendet werden. Das Theeröl, mit welchem das Gas gewaschen wird, läuft zunächst auf den zweiten Benzolwäscher (*14*) mit einem Gehalt von 5 Proc. Benzol und wird dann auf den ersten Wascher (*13*) gepumpt, welchen es mit einem Gehalt von 13 bis 15 Proc. Benzol verlässt. In einer Destillirblase (*21*) wird das Benzol wieder bis auf einen Gehalt von 5 Proc. abgetrieben; das von Benzol befreite Theeröl wird gekühlt und wieder zum Waschen des Gases verwendet. Ausserdem ist eine kleine Hilfsanlage erforderlich, in welcher ein Theil des Oels regenerirt wird. Diese Anlage besteht aus einer einfachen Theerblase mit Kühler, wo das Theeröl von dem grössten Theil des Naphtalins und anderer nebenbei absorbirter Kohlenwasserstoffe befreit wird. Die Anwesenheit einer grösseren Menge dieser Stoffe im Theeröl würde die vollständige Absorption des Benzols verhindern. Während des Abtreibens des Benzols wird Reichgas über das Theeröl geleitet. Dasselbe nimmt die Benzoldämpfe auf und wird dem Reichgase im Saugstrang direct vor dem Exhaustor wieder zugemischt[1]). — Bei regelmässigem Betrieb gibt die Anlage stets den gleichen Gasüberschuss. Um nun die Anlage den Schwankungen im Gasverbrauch, welche in den Sommer- und Wintermonaten auftreten, anzupassen, darf dieselbe nur so gross sein, dass der erzielbare Gasüberschuss dem geringsten Verbrauch während der Sommermonate genügt. Der grössere Gasverbrauch im Winter muss durch eine Hilfsgasanlage gedeckt werden. Diese kann auf zwei Arten ausgeführt sein: 1. Als Generatorgasanlage. Hierbei wird mit billiger Abfallkohle Generatorgas hergestellt, welches dem Armgas zugemischt, und mit diesem zur Heizung der Oefen verwendet wird, wobei man natürlich eine grössere Menge Reichgas auffangen kann. Eine derartige Anlage arbeitet auf den Werken der New England Gas and Coke Comp. zufriedenstellend, indem 90 Proc. des Heizwerthes der Koks, welche im Generator vergast wird, in der grösseren Menge Reichgas wiedergewonnen werden. — 2. Als Wassergasanlage. Diese kann zunächst wie die Generatorgasanlage betrieben werden und das Gas dem Armgas zugemischt werden (Fig. 14), oder es kann carburirtes Wassergas hergestellt werden, welches mit dem Reichgas gemischt, als Leuchtgas abgegeben wird. Auch eine Verbindung einer Wassergas- mit einer Generatorgasanlage ist möglich. Hierbei wird das beim Heissblasen des Wassergasgenerators entstehende Generatorgas dem Armgas zugemischt, während das beim Gasmachen entstehende blaue Wassergas zum

---

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, 2. Bd., S. 146 (Braunschweig 1901).

**Reichgas geleitet wird. Durch den Zusatz von Wassergas wird allerdings die Leuchtkraft des Reichgases erniedrigt; dieselbe lässt sich jedoch durch den oben beschriebenen Zusatz von Benzol aus dem Armgas wieder herstellen. — Wie folgende Tabelle zeigt, ist das Ausbringen an diesen Producten bei den verschiedenen Kohlensorten sehr verschieden.**

Ausbringen verschiedener Kohlensorten im Otto-Hoffmann-Ofen.

| Mittlere Betriebsresultate: | Koks | Theer | Sulfat | Gesammt-Gas für 100 k |
|---|---|---|---|---|
| Dominion Kohle (Cape Breton) | 72,83 Proc. | 4,99 Proc. | 1,010 Proc. | 28,1 cbm |
| Everett (Mass.) Youghiogheny-Kohle . . . | 75,60 | 5,07 | 1,100 | 28,1 |
| Glassport (Pa.) Westfälische Kohle . . . . | 74,50 | 3,70 | 1,280 | 30,0 |
| Destillationsversuche: | | | | |
| Connellsville-Kohle (Pa.) . . | 76,34 | 6,14 | 1,223 | 27,9 |
| Pittsburgh-Kohle (Pa.) . . . | 68,25 | 4,38 | 0,908 | 27,7 |
| Ost-Pennsylvania-Kohle . . | 85,00 | 2,00 | 0,800 | 25,2 |
| Virginia-Kohle . . . . . | 66,01 | 4,70 | 1,070 | 31,5 |
| Kanawha (W. Va.) Kohle . . | 73,60 | 6,40 | 1,000 | 32,1 |

**Der Gasüberschuss, welcher sich im Otto-Hoffmann-Ofen erzielen lässt, wechselt je nach der Kohlensorte ausserordentlich. Einige Kohlen mit 72 bis 76 Proc. Koksausbeute geben z. B. einen Gasüberschuss von 85 und 195 cbm für 1 t, bei einem Gesammtgasausbringen von 250 bis 270 cbm. Bei anderen Kohlen (z. B. aus Ost-Pennsylvanien) mit 85 Proc. Koksausbringen erhält man nahezu die gleiche Gasausbeute, nämlich 230 bis 250 cbm. Dieses Gas hat jedoch einen niedrigeren Heizwerth und wird vollständig zur Ofenheizung verbraucht, so dass sich kein Gasüberschuss erzielen lässt.**

Versuchsergebnisse mit Dominion-Kohle:
100 k Kohle geben:

| | |
|---|---|
| Koks . . . . . . . . . . . . . . . . . | 71,13 k |
| Theer . . . . . . . . . . . . . . . . . | 3,38 |
| Ammoniak (1,373 Proc. Sulfat) . . . . . . . | 0,34 |
| Gas (gesammt 29,0 cbm von 0,466 spec. Gew.) . . | 16,43 |
| Schwefelverbindungen im Gase: | |
| Schwefelwasserstoff ($H_2S$) (1,58 k in 100 cbm) . . | 0,48 |
| Schwefelkohlenstoff ($CS_2$) (0,208 k in 100 cbm) . | 0,07 |
| Gaswasser und Verlust . . . . . . . . . | 8,17 |

**Diese Resultate wurden bei der Untersuchung von vier aufeinander folgenden Ofenfüllungen auf der Anlage der Pittsburgh Gas & Coke Comp. in Glassport Pa. erhalten. Die Dominionkohle war im September 1897 dorthin gebracht worden und blieb bis Februar 1898, da die Versuchsanlage erst dann beendet war, dem Wetter ausgesetzt liegen. Der Versuchsofen war ein Otto-Hoffmann-Ofen mit Regenerativsystem; die Retorte hatte eine Länge von 10 m, 1,80 m Höhe und 60 cm mittlere**

Breite, in welcher die Kohle innerhalb 34 Stunden verkokt wurde. Die zur Füllung verwendete Kohle enthielt 9,9 Proc. Feuchtigkeit und besass folgende Zusammensetzung:

| | Kohle | Koks |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . . . . | 75,10 | 86,42 |
| Wasserstoff . . . . . . . . | 3,75 | 1,06 |
| Stickstoff . . . . . . . . . | 1,51 | 0,73 |
| Sauerstoff . . . . . . . . . | 11,05 | 0,46 |
| Asche . . . . . . . . . . | 5,84 | 8,91 |
| Schwefel . . . . . . . . . | 2,75 | 2,42 |

Der während der ersten 14 Stunden und 46 Minuten erzeugte Gasüberschuss, welcher als Leuchtgas verwendet wird, betrug 14,34 cbm für 100 k Kohle oder 49,5 Proc. der Gesammtgasmenge; die mittlere Zusammensetzung dieses Antheils war folgende:

| | |
|---|---|
| Schwere Kohlenwasserstoffe . . | 5,2 |
| Methan . . . . . . . . . | 38,7 |
| Wasserstoff . . . . . . . . | 38,4 |
| Kohlenoxyd . . . . . . . . | 6,1 |
| Kohlensäure . . . . . . . . | 3,6 |
| Sauerstoff . . . . . . . . . | 0,3 |
| Stickstoff . . . . . . . . . | 7,7 |

Die während der übrigen 19 Stunden und 10 Minuten erzeugte Gasmenge, welche zur Heizung der Oefen verwendet wird, betrug 14,63 cbm für 100 k Kohle oder 50,5 Proc. der Gesammtgasmenge; die mittlere Zusammensetzung dieses Ofenheizgases war folgende:

| | |
|---|---|
| Schwere Kohlenwasserstoffe . . | 2,4 |
| Methan . . . . . . . . . | 29,2 |
| Wasserstoff . . . . . . . . | 50,5 |
| Kohlenoxyd . . . . . . . . | 6,3 |
| Kohlensäure . . . . . . . . | 2,2 |
| Sauerstoff . . . . . . . . . | 0,3 |
| Stickstoff . . . . . . . . . | 9,1 |

Folgende Tabelle zeigt die Veränderung des Gases mit zunehmender Verkokungszeit:

Der Verkokungsprocess zerfällt in drei deutlich getrennte Perioden. Während der ersten Periode wird die Kohle angewärmt und ein an Methan und schweren Kohlenwasserstoffen reiches Gas erhalten. In der zweiten Periode dringt der Verkokungsprocess allmählich weiter nach dem Innern der Ofenfüllung ein und man erhält ein Destillationsgas von ziemlich constanter Zusammensetzung. Beim Beginn der dritten Periode ist die Hitze von beiden Seiten bis in das Innere des Kokskuchens eingedrungen und die Temperatur steigt nun schnell an, wobei ein sehr wasserstoffreiches Gas entsteht. Die Verkokungszeit dauerte 34 Stunden. Die plötzliche Aenderung, welche in der Zusammen-

setzung des Gases nach der 22. Stunde auftritt, erklärt sich daraus, dass die Hitze bis in das Innere der Kohlenfüllung eingedrungen ist; die Menge des Destillationsgases sinkt nun sehr schnell und der Druck in der Retorte nimmt ebenfalls stark ab. In Folge dessen kann mehr Luft durch die Risse der Wandungen in die Retorte eintreten.

**Koksofengas aus Dominion-Kohle am Ende von je 1 Stunde.**

| | Stunden nach der Füllung | Zusammensetzung des Productionsgases | | | | | | | Leuchtkr. des $CO_2$haltigen Gases |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $C_mH_n$ | $CH_4$ | $H_2$ | CO | $CO_2$ | $O_2$ | $N_2$ | |
| Gasüberschuss während der 1. Periode von 14 Stunden 46 Minuten | 1 | 5,8 | 40,3 | 34,3 | 6,8 | 3,9 | 0,2 | 8,7 | 18,4 |
| | 2 | 5,8 | 40,7 | 34,0 | 6,8 | 3,8 | 0,2 | 8,7 | 18,4 |
| | 3 | 5,8 | 41,0 | 34,0 | 6,7 | 3,8 | 0,2 | 8,5 | 18,4 |
| | 4 | 5,8 | 41,1 | 34,1 | 6,6 | 3,9 | 0,3 | 8,2 | 17,9 |
| | 5 | 5,8 | 41,2 | 34,2 | 6,4 | 3,9 | 0,3 | 8,2 | 17,4 |
| | 6 | 5,7 | 41,1 | 34,5 | 6,3 | 3,9 | 0,3 | 8,2 | 16,8 |
| | 7 | 5,6 | 40,9 | 35,0 | 6,2 | 3,9 | 0,3 | 8,1 | 16,4 |
| | 8 | 5,6 | 40,6 | 35,4 | 6,2 | 3,8 | 0,3 | 8,1 | 16,2 |
| | 9 | 5,5 | 40,2 | 36,1 | 6,2 | 3,7 | 0,3 | 8,0 | 15,8 |
| | 10 | 5,5 | 39,8 | 36,6 | 6,1 | 3,7 | 0,3 | 8,0 | 15,6 |
| | 11 | 5,4 | 39,4 | 37,2 | 6,1 | 3,7 | 0,3 | 7,9 | 15,4 |
| | 12 | 5,4 | 39,3 | 37,5 | 6,1 | 3,7 | 0,3 | 7,7 | 15,2 |
| | 13 | 5,3 | 39,1 | 37,9 | 6,1 | 3,6 | 0,3 | 7,7 | 15,0 |
| | 14 | 5,3 | 38,8 | 38,2 | 6,1 | 3,6 | 0,3 | 7,7 | 14,8 |
| | | 5,2 | 38,7 | 38,4 | 6,1 | 3,6 | 0,3 | 7,7 | 14,7 |
| Heizgas während der 2. Periode von 19 Stunden 10 Minuten | 15 | 5,2 | 38,6 | 38,5 | 6,1 | 3,6 | 0,3 | 7,7 | 14,6 |
| | 16 | 5,1 | 38,4 | 38,7 | 6,2 | 3,5 | 0,3 | 7,8 | 14,4 |
| | 17 | 5,1 | 38,1 | 39,0 | 6,2 | 3,5 | 0,3 | 7,8 | 14,3 |
| | 18 | 4,8 | 37,9 | 39,4 | 6,2 | 3,5 | 0,3 | 7,9 | 14,2 |
| | 19 | 4,9 | 37,8 | 39,3 | 6,3 | 3,5 | 0,3 | 7,9 | 14,0 |
| | 20 | 4,8 | 37,7 | 39,6 | 6,2 | 3,5 | 0,3 | 7,9 | 13,9 |
| | 21 | 4,7 | 37,6 | 39,9 | 6,2 | 3,4 | 0,3 | 7,9 | 13,7 |
| | 22 | 4,7 | 37,4 | 40,1 | 6,2 | 3,4 | 0,3 | 7,9 | 13,6 |
| | 23 | 4,6 | 37,2 | 40,4 | 6,2 | 3,3 | 0,4 | 7,9 | 13,4 |
| | 24 | 4,5 | 37,0 | 40,7 | 6,2 | 3,3 | 0,4 | 7,9 | 13,3 |
| | 25 | 4,4 | 36,8 | 41,2 | 6,2 | 3,2 | 0,3 | 7,9 | 13,1 |
| | 26 | 4,3 | 36,5 | 41,5 | 6,2 | 3,2 | 0,3 | 8,0 | 12,9 |
| | 27 | 4,2 | 36,0 | 42,0 | 6,2 | 3,1 | 0,3 | 8,2 | 12,8 |
| | 28 | 4,1 | 35,6 | 42,7 | 6,1 | 3,1 | 0,3 | 8,1 | 12,5 |
| | 29 | 4,0 | 35,1 | 43,2 | 6,2 | 3,0 | 0,4 | 8,1 | 12,3 |
| | 30 | 4,0 | 34,8 | 43,6 | 6,2 | 3,0 | 0,3 | 8,1 | 12,2 |
| | 31 | 3,9 | 34,5 | 43,9 | 6,2 | 3,0 | 0,3 | 8,2 | 11,9 |
| | 32 | 3,9 | 34,2 | 44,2 | 6,2 | 2,9 | 0,3 | 8,3 | 11,9 |
| | 33 | 3,9 | 33,9 | 44,4 | 6,2 | 2,9 | 0,3 | 8,4 | 11,8 |
| | 34 | 3,8 | 33,9 | 44,5 | 6,2 | 2,9 | 0,3 | 8,4 | 11,8 |
| | | 2,4 | 29,2 | 50,5 | 6,3 | 2,2 | 0,3 | 9,1 | 9,0 |

**Wärmevertheilung für Koksofengas aus Dominion-Kohle bei dem Versuch in Glassport Pa. gefunden.**

| 1 Ton trockene Kohle gibt | Volumen | | Heizwerth | |
|---|---|---|---|---|
| | cbf | Proc. | B. T. U.[1] | Proc. |
| Gasüberschuss . . . . . . . . | 5 143 | 49,5 | 3 527 320 | 54,2 |
| Gas zur Heizung des Ofens . . . | 5 247 | 50,5 | 2 973 680 | 45,8 |
| Gesammt-Gasproduction | 10 390 | 100,0 | 6 501 000 | 100,0 |

**Gegenwärtige Betriebsresultate in Everett.**

| 1 Ton trockene Kohle gibt | Volumen | | Heizwerth | |
|---|---|---|---|---|
| | cbf | Proc. | B. T. U. | Proc. |
| Gasüberschuss . . . . . . . . | 4 448 | 44,5 | 3 170 940 | 54,3 |
| Gas zur Heizung des Ofens . . . | 5 560 | 55,5 | 2 884 000 | 45,7 |
| Gesammt-Gasproduction | 10 008 | 100,0 | 6 054 940 | 100,0 |

**Zusammensetzung des Reich- und Armgases aus Dominion-Kohle bei dem Versuch in Glassport und beim Betrieb in Everett.**

| | Reichgas (Gasüberschuss) | | Armgas (Heizgasf.d.Koksöfen) | |
|---|---|---|---|---|
| | Versuch in Glassport | Everett | Versuch in Glassport | Everett |
| Schwere Kohlenwasserstoffe $C_mH_n$ | 5,2 | 5,0 | 2,4 | 2,5 |
| Methan $CH_4$ . . . . . . . . | 38,7 | 37,4 | 29,2 | 29,2 |
| Wasserstoff H . . . . . . . . | 38,4 | 44,3 | 50,5 | 51,8 |
| Kohlenoxyd CO . . . . . . . | 6,1 | 6,2 | 6,3 | 5,0 |
| Kohlensäure $CO_2$ . . . . . . . | 3,6 | 2,9 | 2,2 | 2,0 |
| Sauerstoff O . . . . . . . . | 0,3 | 0,1 | 0,3 | 0,4 |
| Stickstoff N . . . . . . . . | 7,7 | 4,1 | 9,1 | 9,1 |
| | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Heizwerth in w . . . . . . . | 6100 | 6300 | 5040 | 4580 |
| Leuchtkraft ($CO_2$ haltig) . . . | 14,7 | 16,3 | 9,0 | 8,0 |
| „ ($CO_2$ frei) . . . . | 17,4 | 18,5 | 10,6 | 9,5 |

1) 1 B. T. U. (British Thermal Unit) = 0,252 w. — 1 B. T. U für 1 cbf = 8,9 w für 1 cbm.

**Vertheilung der Lichtgeber im Koksofengas aus Dominion-Kohle.**

| Stunden nach der Füllung | 1 Ton trockene Kohle gibt | | Ungereinigtes Gas | | | | Leuchtkraft des $CO_2$freien Gases beruhend auf | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | für 1 Stunde cbf | am Ende einer jed. Stunde cbf | $CO_2$ | $C_mH_n$ | $C_6H_6$ | $C_2H_4$ | $C_6H_6$ | $C_2H_4$ |
| 1 | 418 | 418 | 3,9 | 5,8 | 1,4 | 4,4 | 13,9 | 7,4 |
| 3 | 295 | 1 041 | 3,7 | 5,8 | 1,4 | 4,4 | 13,7 | 7,4 |
| 5 | 347 | 1 700 | 3,9 | 5,7 | 1,1 | 4,6 | 10,5 | 7,8 |
| 7 | 342 | 2 399 | 3,5 | 5,4 | 0,9 | 4,5 | 8,9 | 7,5 |
| 10 | 344 | 3 479 | 3,2 | 4,9 | 0,9 | 4,0 | 9,0 | 6,7 |
| 12 | 362 | 4 165 | 3,3 | 4,8 | 0,9 | 3,6 | 9,2 | 6,5 |
| 15 | 362 | 5 227 | 3,3 | 4,4 | 0,9 | 3,2 | 8,7 | 5,9 |
| 18 | 360 | 6 269 | 3,2 | 3,7 | 1,0 | 2,6 | 9,6 | 5,6 |
| 20 | 330 | 6 944 | 3,0 | 3,4 | 0,9 | 2,3 | 8,6 | 4,3 |
| 25 | 320 | 8 728 | 2,0 | 2,0 | 0,9 | 1,7 | 8,6 | 1,9 |
| 30 | 168 | 9 979 | 0,8 | 0,6 | 0,4 | 0,2 | 3,9 | 0,4 |
| 32 | 127 | 10 250 | 0,8 | 0,4 | 0,4 | — | 4,0 | — |
| 34 | 46 | 10 390 | 1,3 | 0,2 | 0,2 | — | 2,0 | — |

Fractionirte Destillation von Kohlen und Torf. Nach L. Zechmeister (D. R. P. Nr. 135 305) wird die Erhitzung anfangs nur so weit gesteigert, bis sich saure Dämpfe entwickeln, und dann so lange mit gleicher Intensität fortgesetzt, als sich saure Dämpfe ausscheiden, was bis zu einer Temperatur von ungefähr 160° im Innern der Retorte erfolgt. Lässt die Entwickelung der sauren Dämpfe nach, so wird die Erhitzung weiter gesteigert, worauf sich Theerdämpfe entwickeln. — Damit ist die Destillation beendet. Diese beiden Perioden der Destillation können in ein und demselben Erhitzungsapparat oder auch in verschiedenen Apparaten erfolgen. In letzterem Falle empfiehlt es sich, die erste Periode in einem besonderen Apparat auszuführen, da die dabei erforderliche niedrige Temperatur und längere Dauer der Erhitzung die Anwendung von Apparaten gestattet, welche diesem Zwecke ungleich besser als die Retorten der Gasöfen entsprechen. Dasselbe ist auch bei der zweiten Periode der Fall. Die dabei sich ergebenden festen Rückstände, welche bei weiterer Erhitzung hauptsächlich Kohlenwasserstoffe liefern, sollen das Material zur Darstellung von Leuchtgasen von grosser Leuchtkraft bilden, da es bei der Vergasung der bereits von vielen schädlichen Bestandtheilen befreiten Kohle nicht nöthig ist, die bei der Leuchtgasfabrikation gewöhnlich angewendete hohe Temperatur von über 1000° in Anwendung zu bringen (?).

Anwendung von Wassergas bei der Destillation von Steinkohlen. Nach V. B. Lewes (J. Gasbel. 1902, 313) sollte nur noch Gas von 12 bis 14 Kerzen hergestellt werden. Er empfiehlt

Wassergas in die Retorte zu leiten. Ein Versuch vom 27. und 28. August 1900 ergab:

| | |
|---|---|
| Kohle vergast . . . . . . . . . . . . | 83312 k |
| Gesammte Gasmenge für 1 t . . . . . . | 382,6 cbm |
| Wassergaszusatz für 1 t . . . . . . . | 111,6 „ |
| Wassergas für 100 cbm Kohlengas . . . . | 41,1 „ |
| Wassergas in 100 cbm der Mischung . . . | 29,1 „ |
| Leuchtkraft . . . . . . . . . . . | 16,95 HK |

Analyse des Gases:

| | I | II |
|---|---|---|
| Wasserstoff . . . . . . . . . . | 50,37 | 50,62 |
| Gesättigte Kohlenwasserstoffe . . . . | 29,24 | 29,49 |
| Ungesättigte Kohlenwasserstoffe . . . | 2,98 | 2,48 |
| Kohlensäure . . . . . . . . . | 0,49 | 0,49 |
| Kohlenoxyd . . . . . . . . . . | 14,92 | 14,92 |
| Sauerstoff . . . . . . . . . . . | — | — |
| Stickstoff . . . . . . . . . . . | 2,00 | 2,00 |

Heizwerth, oberer 5290 w, unterer 4693 w.

Versuche mit geneigten Retorten ergaben:

| | Kohle allein. 7tägiger Versuch | Beginn des Wassergaszusatzes nach der Ladung n Stunden. Dauer des Wassergaszusatzes m Stunden. | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | n = 1/2 m = 3 1/2 | n = 0 m = 4 | n = 0 m = 3 | n = 0 m = 2 |
| Wassergaszusatz Proc. . . . | — | 21,9 | 27,8 | 40,1 | 45,6 |
| Mittlere Leuchtkraft HK . . | 18,87 | 16,91 | 16,80 | 16,93 | 15,66 |
| GesammteGasproduction f. 1 t cbm | 276,08 | 353,12 | 390,81 | 410,09 | 410,38 |
| Heizwerth für 1 cbm, oberer; w | 5387 | 4727 | 4324 | 4441 | 4448 |
| „ „ „ unterer; w | 4900 | 4331 | 3978 | 4190 | 4134 |
| Kohlenoxydgehalt Proc. . . | 7,19 | 10,0 | 12,0 | — | 17,0 |

Einführung von Wassergas in die Retorten der Steinkohlengasanstalt empfiehlt C. Borchardt (J. Gasbel. 1902, 795). Er führte das Wassergas direct in die Retorten der Steinkohlengasanstalt und konnte den Wassergaszusatz bis auf 40 bis 50 Proc. steigern, ohne dass irgend welche Missstände sich gezeigt hätten. Ganz besonders hervorzuheben ist, dass der Brennwerth gleich bleibt und der Benzolverbrauch ein sehr mässiger ist, so dass bei einem Wassergaszusatz von 10 bis 15 Proc. Benzol nicht mehr zugeführt zu werden braucht, und trotzdem genügende Lichtstärken von 13 bis 14 HK erzielt werden. — Das Wassergas wird am oberen Ende des Bodens der Retorte durch eine Rohrleitung, welche mit Absperrhahn versehen ist, während der Dauer von 3/4 bis 1 Stunde in der ersten Stunde der Destillation in die Retorte eingeführt bez. eingeblasen. Verschiedene Versuche, das Wassergas in der zweiten, dritten oder vierten Stunde der Destillationszeit einzuführen, ergaben sehr ungünstige Resultate und

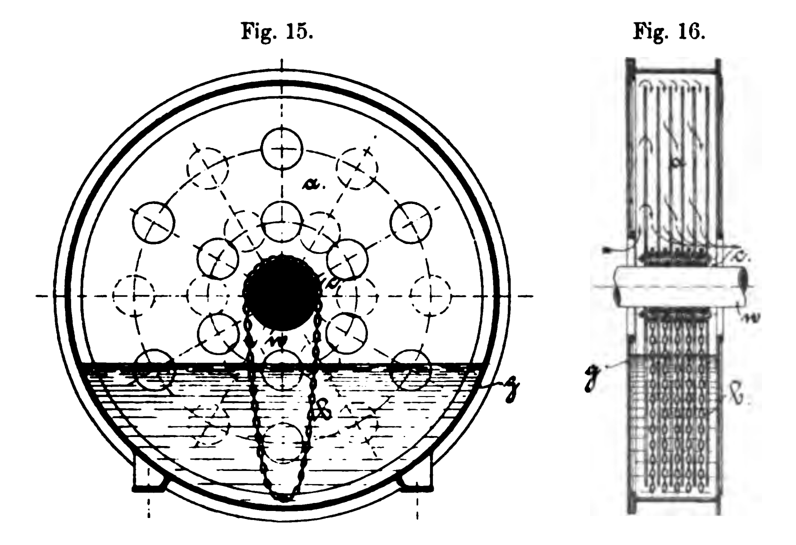
Störungen im Betrieb. Man muss die Wassergaszuführung auf eine möglichst kurze Zeit beschränken und sofort nach Beschickung der Retorten den Zufluss öffnen.

| Datum | Wassergaszusatz | Lichtstärken | | Benzol f. 1 cbm Wassergas | Heizwerth | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | uncarburirt | carburirt | | uncarburirt | | carburirt | |
| | Proc. | HK | HK | g | oberer | unterer | oberer | unterer |
| 18. April | 25 | 10 | 12,3 | 39 | 4840 | 4340 | — | — |
| 19. „ | 30 | 9,5 | 12 | 51 | 4780 | 4290 | — | — |
| 22. „ | 34 | 9,5 | 15,1 | 45 | 4875 | 4365 | 4990 | 4450 |
| 23. „ | 32 | 9,1 | 13,7 | 50 | 4610 | 4110 | — | — |
| 25. „ | 34 | 9,2 | 15 | 47 | 4900 | 4390 | — | — |
| 28. „ | 42 | 10,6 | 14,9 | 45 | 5040 | 4530 | — | — |
| 30. „ | 45 | 9,5 | — | 55 | 5060 | 4540 | — | — |

Verfahren, Leucht- und Heizgase mit Sauerstoff anzureichern, von F. Dannert (D. R. P. Nr. 118328) ist dadurch gekennzeichnet, dass man poröse Körper, welche Gase auf der Oberfläche zu verdichten im Stande sind, mit Sauerstoff imprägnirt und damit gefüllte Patronen in eine beliebige Gasleitung einschaltet (?).

Gaswascher der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 134577) besteht aus einem gasdicht abschliessbaren Gehäuse *g* (Fig. 15 und 16), in welchem sich

Fig. 15. Fig. 16.



die in beliebiger Weise gelagerte und angetriebene Welle *w* dreht. Auf dieser Welle *w* sind innerhalb des Gehäuses *g* mehrere in geeignetem Abstande neben einander liegende, durchbrochene Scheiben *a* befestigt,

deren Flächen bei ihrer Drehung einen Theil der im unteren Theile des Gehäuses befindlichen Waschflüssigkeit mitnehmen und mit dem zu waschenden Gase in Berührung bringen, welches in der Mitte der einen Stirnwand des Gehäuses in dieses eintritt, die einzelnen Scheiben *a* in der Pfeilrichtung bestreicht und den Wascher durch die andere Stirnwand verlässt. Um hierbei eine selbstthätige Reinigung der Scheiben *a* zu erzielen, sind zwischen letzteren Ketten *b* angeordnet, welche auf der Nabe *c* der Welle *w* lose aufgehängt sind und über den Umfang der Scheiben *a* hinausreichen. An Stelle dieser Ketten *b* können auch radial angeordnete Stäbe verwendet werden. Durch die zwischen den Seitenflächen der Scheiben *a* liegenden Ketten *b* werden Verengungen der Zwischenräume zwischen den Scheiben sowie Ablagerungen auf letzteren und Verstopfungen der Gasdurchgangsöffnungen der Scheiben wirksam vermieden, so dass das Gas das Gehäuse *g* und dessen Einbau ungehindert durchstreichen kann. Da die Ketten *b* lose auf der gemeinsamen Welle *w* der Scheibe *a* aufgehängt und von letzteren durchaus unabhängig sind, so wird der Antrieb des Waschers durch die beschriebene Einrichtung in keiner Weise erschwert.

Gaswäscher mit übereinanderliegenden Wasserbehältern, welche je eine Glocke besitzen, von Boudreaux und L. Verdet (D. R. P. Nr. 126 838) ist dadurch gekennzeichnet, dass der innere Rand der Wasserbehälter nicht die Höhe des unteren Glockenrandes erreicht, so dass nur während des Ansaugens des Gases ein Wasserabschluss vorhanden ist.

Reinigungskasten für Gas mit mehreren durch Wasserverschlüsse gedichteten Deckeln von F. Sasse (D. R. P. Nr. 124 621) ist dadurch gekennzeichnet, dass in dem Reinigungskasten ein bis unter die Deckel reichender Gasabzug so eingebaut ist, dass der Austritt des Gases von jedem Deckel aus in den gemeinsamen Ausgang erfolgt.

Gasreinigung unter Luftzufuhr empfiehlt Breitkopf (J. Gasbel. 1902, 225). — Grothe (das. S. 467) empfiehlt nicht mehr als 2 Proc. Luft zuzusetzen. — Hordensystem für Gasreinigung von E. Jäger (das. S. 261).

Verfahren zum Anreichern von Leuchtgas mit Oelgas unter Einsetzen der Oelverdampfungsvorrichtung in die Kohlengasretorte von J. R. Mc Lean (D. R. P. Nr. 130 192) ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Oel in der das gaserzeugende Material enthaltenden erhitzten Retorte in der im Innern der Retorte befindlichen Verdampfungsvorrichtung mehrmals hin- und herführt, dabei das Oel dem Grade seiner Verdampfung entsprechend mehrfach, und zwar jedesmal in grössere Räume sich ausdehnen und endlich das verdampfte und vergaste Oel in die Retorte austreten lässt, damit es sich in dieser mit dem in ihr entwickelten Gase mischt.

Gas aus Roherdöl. Nach J. Pfeifer (D. R. P. Nr. 126 727) leitet man durch Rohpetroleum in einem beliebigen Carburirapparat bei gewöhnlicher oder gegebenenfalls bei einer Temperatur von 40 bis 60° Luft hindurch, welche die leichten Kohlenwasserstoffe mitreisst. Hierbei

soll die Carburirung der Luft bloss so weit gehen, dass der Sättigungsgrad erst bei einer Temperatur von — 15 bis — 20° eintritt. Das im Carburirapparate zurückbleibende, von den leichten Kohlenwasserstoffen befreite Oel wird nun vergast, das erzeugte Oelgas mit der carburirten Luft vermengt und als Gemenge verwendet. Es ist zweckmässig, die Mischung vor dem Eintritt des Gases in die Condensations- und Waschapparate vorzunehmen, um eine Abscheidung von Kohlenwasserstoffen und damit eine Verminderung der Leuchtkraft des Gases zu verhindern.

Carburirverfahren. Nach L. Rosenthal (D. R. P. Nr. 135 339) wird als Dochtkörper Torf benutzt aus jüngeren sperrigen Schichten (Torfmoos, Sphagnum), welche aus faserigen Verfilzungen von Pflanzenresten, vorwiegend Wurzelfasern, also aus Haarröhrchen bestehen.

Carburator mit poröser, das Carburirmittel aufsaugender Füllung der Portable Gas Fountain Syndicate (D. R. P. Nr. 126 109) ist gekennzeichnet durch die Anordnung eines in seiner ganzen Höhe durchbrochenen Kanales, in welchem ein an eine Saugvorrichtung angeschlossenes, nur unten offenes Entnahmerohr geführt ist, das je nach dem Grade seiner Einschiebung die carburirte Luft einer mehr oder weniger dicken Schicht der getränkten Füllung entnimmt und durch geeignete Mittel (Schraubspindeln o. dgl.) auch während des Betriebes des Apparates mehr oder weniger tief in die Füllung eingeschoben werden kann.

Carburirapparat, bei welchem die Luft am Boden der Carburirkammer in die Flüssigkeit eintritt, von Lothammer (D. R. P. Nr. 131 231) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Carburirkammer sich nach oben stark verengt und von zickzackförmig angeordneten Sieben durchsetzt ist.

Carburirvorrichtung mit neben einander liegenden, aufsaugenden Stoff enthaltenden Kammern von D. J. Brown (D. R. P. Nr. 124 442) ist dadurch gekennzeichnet, dass in die Saugkörper Ausflussstutzen eines Oelzuleitungsrohres mit in verschiedener Höhe liegenden Ausflussöffnungen einmünden, denen das Oel von einem in seiner Höhenlage verstellbaren Oelsammler zugeführt wird, derart, dass nur diejenigen Ausflussstutzen Oel an die Saugkörper abgeben, deren Ausflussöffnung tiefer liegt als die Oberfläche im Oelsammler.

Herstellung eines Luft-Mischgases geschieht nach A. E. Hodder (D. R. P. Nr. 115 928) durch Schwängern der Luft mit zwei oder mehreren, verschiedenen Kohlenwasserstoffen, indem zwei oder mehr unabhängig von einander regelbare Luftströme je durch einen der von einander räumlich getrennten Kohlenwasserstoffe hindurchgeschickt und die carburirten Luftströme hiernach vereinigt werden.

Verfahren zum Carburiren von Heiz- und Leuchtgas mittels fester Kohlenwasserstoffe von G. Delin (D. R. P. Nr. 128 249) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Gase durch abwechselnde Schichten des körner- oder pulverförmigen Carburirmittels und eines indifferenten, körnigen bez. pulverförmigen, zum Zertheilen des Gasstromes dienenden Materials, wie Sand u. dgl., geleitet werden, wobei zwischen je zwei auf

einander folgenden Schichten ein freier Raum gelassen ist, der als Mischkammer wirkt.

Vorrichtung zur Erhaltung eines gleichmässigen Flüssigkeitsstandes in Carburirapparaten mit mehreren über einander liegenden, durch Ueberlaufrohre verbundenen Kammern von A. Hübner (D. R. P. Nr. 117 273) ist gekennzeichnet durch einen von der Flüssigkeit der untersten Kammer getragenen Schwimmer, der beim Steigen mittels einer auf ihm befestigten Schale den Flüssigkeitszulauf aus dem Vorrathsbehälter zur obersten Kammer absperrt.

Carburirvorrichtung mit Mariotte'scher Zuflussregelung von W. Käding (D. R. P. Nr. 132 583) ist gekennzeichnet durch die Anordnung eines Zuflussreglers, bestehend aus einem in die Flüssigkeitsleitung eingeschalteten, in einem Gehäuse geführten und mit einer in der Druckausgleichleitung angebrachten Membran verbundenen Ventil, so dass bei eintretender Niveauveränderung im Vergaser das Ventil durch die in der Druckausgleichleitung plötzliche aufsteigende Luft gehoben wird.

Vorrichtung zum Carburiren von Luft von S. Hutterer (D. R. P. Nr. 129 042) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Behälter für die Carburirflüssigkeit, die Carburirräume und der Sammelraum für die Flüssigkeitsrückstände ringartig gestaltet und um eine Gassammelglocke herum angeordnet sind.

Carburator mit ununterbrochener regelbarer Flüssigkeits- und Luftzuleitung von J. M. Arnold (D. R. P. Nr. 134 276) ist dadurch gekennzeichnet, dass behufs gleichmässiger Vertheilung und vollständiger Ausnutzung des Carburirmittels, sowie der gleichzeitigen Vorwärmung der von unten eintretenden Luft die Verdunstungswände zwischen zwei Sternen angeordnet sind, deren oberer, der mit der Flüssigkeitszuleitung in Verbindung steht, aus unten offenen, mit Baumwolle oder dergleichen angefüllten Rinnenarmen, deren unterer aus röhrenförmigen, von Abgasen durchströmten Armen besteht.

Verfahren zur Erzeugung von Luftgas für Beleuchtungszwecke von M. Priester (D. R. P. Nr. 125 938) ist gekennzeichnet durch die Verwendung von flüssiger Luft behufs Gewinnung der mit einem Carburationsmittel zu imprägnirenden gasförmigen Luft (??).

Leuchtgasvergiftung. Versuche von Ferchland und E. Vahlen (Arch. Pathol. 1902, 106) ergaben bei Hunden, dass Leuchtgas schon in wesentlich geringerer Menge, als dem Kohlenoxyd entsprach, tödtlich wirkte. Für Frösche, die gegenüber Kohlenoxyd verhältnissmässig wenig empfindlich sind, ist Leuchtgas überhaupt ein stärkeres Gift als jenes.

Gegen Kohlenoxydvergiftungen empfiehlt L. Michaelis (J. Gasbel. 1902, 420) Sauerstoffathmung.

Explosionsgrenzen brennbarer Gase und Dämpfe untersuchte P. Eitner (J. Gasbel. 1902, 1):

**Ergebnisse der Explosionsversuche mit Gas-Luft-Mischungen (in 19 mm Rohr).**

| Art des Gases | Procentgehalt der Mischung an brennb. Gas | | |
|---|---|---|---|
| | Keine Explosion | Explosions-Bereich | Keine Explosion |
| Kohlenoxyd | 16,4 | 16,6 bis 74,8 | 75,1 |
| Wasserstoff | 9,4 | 9,5 „ 66,3 | 66,5 |
| Wassergas | 12,3 | 12,5 „ 66,6 | 66,9 |
| Acetylen | 3,2 | 3,5 „ 52,2 | 52,4 |
| Leuchtgas | 7,8 | 8,0 „ 19,0 | 19,2 |
| Aethylen | 4,0 | 4,2 „ 14,5 | 14,7 |
| Alkohol | 3,9 | 4,0 „ 13,6 | 13,7 |
| Methan | 6,0 | 6,2 „ 12,7 | 12,9 |
| Aether | 2,6 | 2,9 „ 7,5 | 7,9 |
| Benzol | 2,6 | 2,7 „ 6,3 | 6,7 |
| Pentan | 2,3 | 2,5 „ 4,8 | 5,0 |
| Benzin | 2,3 | 2,5 „ 4,8 | 5,0 |

**Zusammensetzung der Gasmischungen an den Explosionsgrenzen bei Berücksichtigung des Wasserdampfvolumens.**

| Art des Gases | Untere Explosionsgrenze | | | Obere Explosionsgrenze | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Brennb. Gas Proc. | Luft Proc. | Wasserdampf Proc. | Brennb. Gas Proc. | Luft Proc. | Wasserdampf Proc. |
| Kohlenoxyd | 16,0 | 80,9 | 3,1 | 72,65 | 24,25 | 3,1 |
| Wasserstoff | 9,25 | 88,85 | 1,9 | 65,1 | 33,0 | 1,9 |
| Wassergas | 12,1 | 85,8 | 2,1 | 65,4 | 32,5 | 2,1 |
| Acetylen | 3,25 | 94,85 | 1,9 | 51,3 | 46,8 | 1,9 |
| Leuchtgas | 7,75 | 90,65 | 1,6 | 18,8 | 79,6 | 1,6 |
| Aethylen | 4,0 | 94,1 | 1,9 | 14,3 | 83,8 | 1,9 |
| Alkohol | 4,0 | 96,0 | — | 13,6 | 86,4 | — |
| Methan | 6,0 | 91,7 | 2,3 | 12,5 | 85,2 | 2,3 |
| Aether | 2,7 | 94,7 | 2,6 | 7,55 | 89,85 | 2,6 |
| Benzol | 2,6 | 95,8 | 1,6 | 6,4 | 92,0 | 1,6 |
| Pentan | 2,35 | 96,45 | 1,2 | 4,85 | 93,95 | 1,2 |
| Benzin | 2,3 | 96,4 | 1,3 | 4,8 | 93,9 | 1,3 |

Untere Explosionsgrenzen im Cylinder. (62 mm Weite, Flammenzündung, Gase feucht.)

| | |
|---|---|
| Wasserstoff | 8,5 |
| Wassergas | 12,3 |
| Aethylen | 3,4 |
| Methan | 6,3 |
| Aetherdampf | 1,6 |
| Benzoldampf | 1,4 |
| Pentandampf | 1,3 |
| Benzindampf | 1,1 |
| Alkoholdampf | 3,7 |

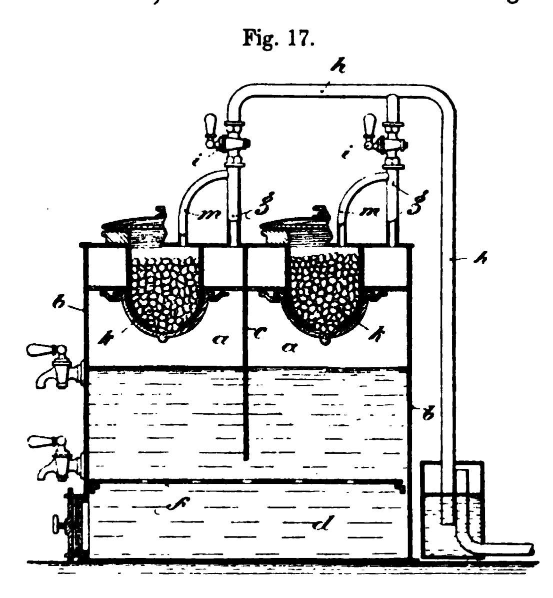
Blaubestimmung in ausgebrauchter Gasreinigungsmasse. Nach O. Bernheimer (Chemzg. 1902, 227) verläuft die Titration mit Kupfersulfat nicht immer gleichmässig. — H. Lührig (das. S. 1039) hält die Frage, nach welchem Verfahren die richtigen Resultate erreicht werden, für noch unentschieden. Die Untersuchung verschiedener Proben ergab:

| Wassergehalt | Rohschwefel | Berliner Blau | Gesammt-Ammoniak | Rhodanammonium | Berliner Blau in der Trockensubstanz |
|---|---|---|---|---|---|
| Proc. | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. |
| 12,40 | 39,06 | 7,68 | 0,56 | 0,41 | 8,76 |
| 2,40 | 43,44 | 7,56 | 0,57 | 0,35 | 7,64 |
| 2,35 | 42,83 | 7,22 | 0,43 | 0,30 | 7,39 |
| 12,95 | 43,13 | 6,78 | — | — | 7,78 |
| 11,50 | 40,45 | 7,26 | — | — | 8,20 |
| 12,05 | 40,79 | 7,31 | 0,47 | 0,42 | 8,31 |
| 13,25 | 40,06 | 7,55 | 0,51 | 0,31 | 8,70 |
| 4,35 | 31,29 | 6,41 | 0,31 | 0,10 | 6,70 |
| 7,35 | 31,04 | 7,14 | 0,08 | Spuren | 7,71 |

## Acetylen.

Einwurfentwickler. Nach Ch. Hennings (D. R. P. Nr. 128 622) sind die einzelnen Abtheilungen *a* (Fig. 17) des Entwicklers *b* durch eine Scheidewand *c* von einander getrennt, welche fast bis auf den Boden des durch ein Sieb *f* getheilten Entwicklergefässes reicht. Der Raum *d* unterhalb des Siebes *f* bildet in bekannter Weise einen Schlammsammler. Aus jeder einzelnen Abtheilung *a* des Entwicklers *b* führt eine Steigleitung *g* empor. Letztere ist vor ihrer Vereinigung mit der Hauptleitung *h* durch ein Ventil *i* verschliessbar. Auch führen aus den Carbidbehältern *k* Nebenrohre *m* in die Steigleitung *g* über, und zwar unterhalb des Ventiles *i*, so dass etwa in die Carbidbehälter eingedrungenes Gas

Fig. 17.



in die Steigleitung $g$ und damit in die Hauptleitung abgeführt werden kann.

Acetylenentwickler nach Rheinische Acetylen-Industrie (D. R. P. Nr. 133 268) besteht aus dem Wasserbehälter $a$ (Fig. 18 und 19) mit dem durch die Scheidewand $b$ gebildeten Entwickelungsraume $c$, dem Gasableitungsrohre $d$, der Drehachse $e$, an welcher ein Mitnehmer $f$, sowie die die Carbidbehälter $g^{1-5}$ tragenden Hebel $h^{1-5}$ angeordnet sind; ferner aus der Welle $i$ mit den Auslösedaumen $k^{1-5}$. Die Auslösedaumen sind den einzelnen Auslösungshuben entsprechend länger oder kürzer, oder längs einer Schraubenlinie angeordnet. Die Anordnung der Daumen sowie der Hebel $h$ und ebenso der Carbidbehälter (Patronen) kann ein-, zwei- oder eine mehrfache sein. Die Hebel $h$ sind an ihrem oberen Ende mit Oeffnungen (Löchern) $l$, in welche die Auslösedaumen eingreifen, versehen. — Nachdem die Hebel $h^{1-5}$ auf die Entwickelungshaube $b$ gelegt sind, wird die Welle $i$ mit ihren entsprechend angeordneten Auslösedaumen $k^{1-5}$ umgelegt, welch letztere in die Oeffnungen (Löcher) $l$ der Hebel greifen und diese so in ihrer Lage festhalten.

Fig. 18.

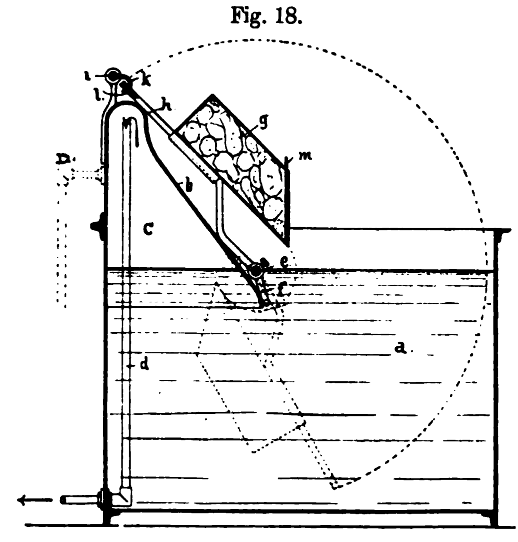
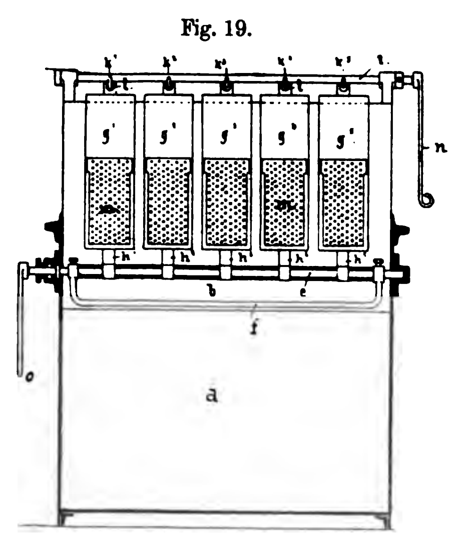



Fig. 19.




Dann werden die gefüllten Carbidbehälter $g^{1-5}$ durch Klemmen mittels Feder mit den Hebeln $h$ verbunden, so dass der Schwerpunkt des Carbidbehälters über dem Achsenmittel $e$ liegt. Die Carbidbehälter

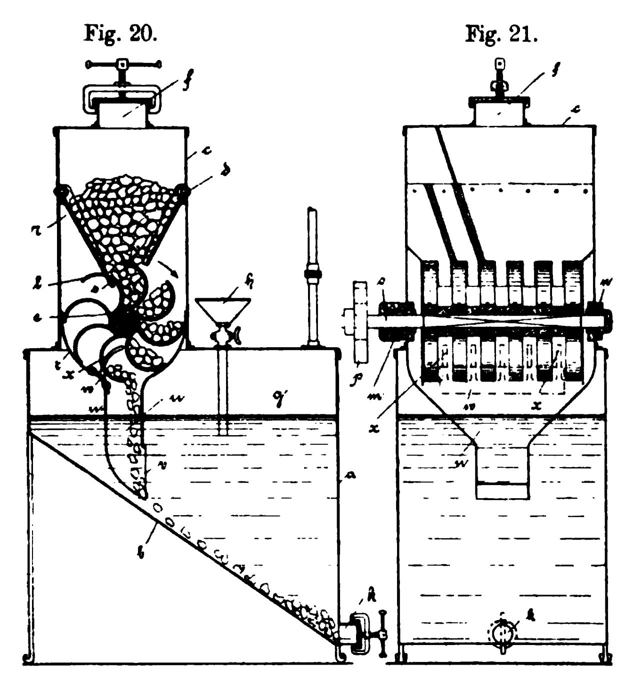
können auch seitlich gelocht, auch mit vollen Wänden oben mit einem Sieb *m* versehen sein (um Carbidstaub verwenden zu können). Bei Inbetriebsetzung wird der Hebel $h^1$ und mit ihm der Behälter $g^1$ mit der Hand ausgelöst, fällt in Folge des Eigengewichtes, sowie der Aufhängung über dem Schwerpunkt in den mit Wasser gefüllten Behälter *a* bez. in den Entwickelungsraum *c*, der Carbidbehälterinhalt vergast, das Gas gelangt durch das Rohr *d*, welches auch aus dem Gasraum unmittelbar abzweigen kann (als $D^1$ gezeichnet) in den Gassammler, dessen Glocke dementsprechend steigt. Wird nun das Acetylen verbraucht bez. verbrannt, so sinkt die Gassammelglocke wieder, diese Bewegung wird mittels Kette und Anschlag auf den fest mit der Welle *i*, welche die entsprechenden Auslösungsdaumen *k* trägt, verbundenen Hebel *n* übertragen, wodurch erstere je nach dem Sinken der Glocke eine entsprechende Drehung macht und so den Daumen $k^2$ auslöst und den Hebel $h^2$ und mit ihm den Behälter $g^2$ freigibt, der, wie gesagt, durch sein Eigengewicht, sowie Aufhängung über dem Schwerpunkt ebenfalls in den Behälter *a* bez. Entwickelungsraum fällt und dort vergast. So wiederholt sich das Spiel von Neuem, bis sämmtliche Hebel *h* mit daran auswechselbar befestigtem Carbidbehälter *g* ausgelöst sind. Jetzt werden mittels des an der Drehachse *e* befestigten Mitnehmers *f*, der durch die Kurbel *o* bethätigt wird, die Hebel *h* mit Carbidbehältern *g* aus dem Behälter *a* gehoben und in ihre alte Lage zurückgebracht. Die Behälter werden ausgewechselt, neu gefüllt und wieder eingesetzt oder durch andere bereitstehende ersetzt und der Betrieb beginnt von Neuem.

Acetylenentwickler mit einem auf zwei an einer Welle befestigten Armen gelagerten durchlöcherten Carbidbehälter derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 127 483) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Carbidbehälter auswechselbar ist.

Carbidbeschickungsvorrichtung. Nach C. Reimling (D. R. P. Nr. 128 827) ist auf den Wasserbehälter *a* (Fig. 20 u. 21), welcher bis zu $^2/_3$ seiner Höhe mit Wasser gefüllt ist und einen schiefen Boden *b* besitzt, ein Gehäuse *c* aufgesetzt, in welchem sich der unten trichterförmig gestaltete Behälter *d* zur Aufnahme des Carbides sowie die Fördertrommel *e* für das Carbid befinden. Der Carbidbehälter *d* ist mit einer gasdicht zu verschliessenden Einfüllöffnung *f*, der eigentliche Entwickelungsraum *g* mit einem Wassereinfülltrichter *h*, Gasableitungsrohr *i* und Schlammauslauf *k* versehen. Die Trommel *e* ist mit einer Anzahl halbrund gebogener Rechen *l* besetzt und auf der durchgehenden, in zwei Lagern *m* und *n* gelagerten Achse *o* befestigt. Ausserhalb des Gehäuses *c* ist die Achse *o* mit einem gezahnten Rad *p* versehen, an welchem eine der bekannten Uebertragungsvorrichtungen wirken kann, welche die auf- und abgehenden Bewegungen der Gasglocke in drehende Bewegung umsetzt. Diese drehende Bewegung erfolgt nur in einer auf der Zeichnung durch einen Pfeil angedeuteten Drehrichtung. — Der Carbidbehälter *d* reicht unten bis auf die halbrund gebogenen Rechen *l* der Fördertrommel, wo seine vordere Wand *r* verlängert und zu einem

feststehenden Rechen ausgebildet ist, dessen Zungen *s* durch die Zwischenräume der sich drehenden Rechen *l* hindurchtreten. Unten sind die Rechen *l* von einem halbrunden Gehäuse *t* umgeben, welches in der Mitte

Fig. 20. Fig. 21.

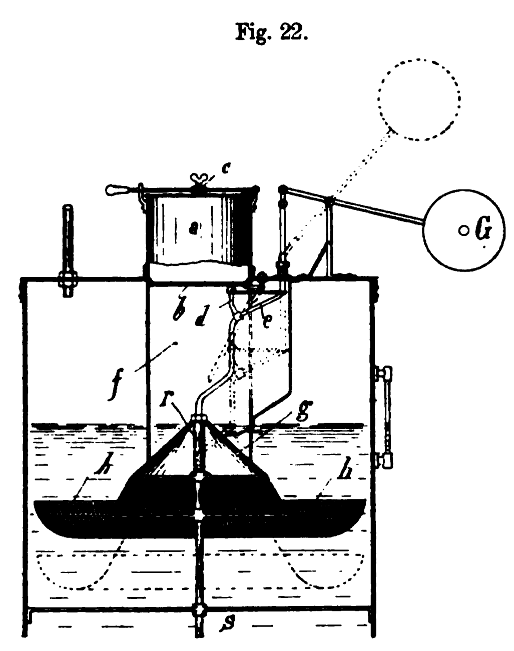


mit einem Carbidauslaufschacht *u* versehen ist, dessen Austrittsöffnung *v* in bekannter Weise, unter Wasser nach der Seite, in der Richtung des schiefen Bodens *b* des Entwicklers *a* geführt ist, um nach Möglichkeit zu verhindern, dass Gasblasen in dem Carbidauslaufschachte *u* in die Höhe steigen und zum Carbid gelangen können. — In dem halbrunden, die sich drehenden Rechen *l* unten umschliessenden Gehäuse *t* ist noch ein feststehender Rechen *w* angebracht, dessen Zungen *x* ebenfalls durch die Zwischenräume der Rechen *l* hindurchtreten, und welcher dazu dient, während der Drehung der Trommel *e* das jeweils auf einem der halbrund gebogenen, sich drehenden Rechen *l* liegende Carbid vollständig abzustreichen.

Acetylenentwickler. Nach A. Heinz und J. Rausch (D. R. P. Nr. 133 637) ist im Entwickler ein Füllschacht eingebaut, welcher durch eine Klappscheibe *b* (Fig. 22 S. 52) in zwei Hälften *a* und *f* getheilt ist. Der Füllschacht ist oben durch einen Deckel *c* und unten durch einen Trichter *g* abgeschlossen, welcher letztere durch Hebelgewicht *G* und Gestänge *e* nach oben gezogen wird. Der Trichter *g*, welcher durch Rohr *r* und Stange *s* lothrecht geführt ist, setzt sich nach unten in eine Siebmulde *h* fort, welche als Carbidfänger dient. Am Ge-

stänge *e* ist ein Stössel *d* befestigt, der unter Vermittelung des Gewichtes *G* die Klappe *b* nach oben drückt und somit die Abtheilungen *a* und *f* trennt. — Nachdem man den Behälter *a* mit Carbid gefüllt und den Deckel *c* geschlossen hat, hebt man das Gewicht *G* in die punktirt gezeichnete Stellung. Der Trichter *g* senkt sich, Stössel *d* gibt die Klappe *b* frei, das Carbid fällt auf den Trichter *g* und gleitet in die Mulde *h*. Es entwickelt sich Acetylen, das zurückbleibende Kalkhydrat fällt durch die Siebmulde *h* und setzt sich am Boden des Entwicklers ab. — Durch öfteres Heben und Senken des Gewichtes *G* wird die Mulde *h* ausgeschwenkt, so dass in ihr kein Kalkhydrat zurückbleiben kann.

Fig. 22.

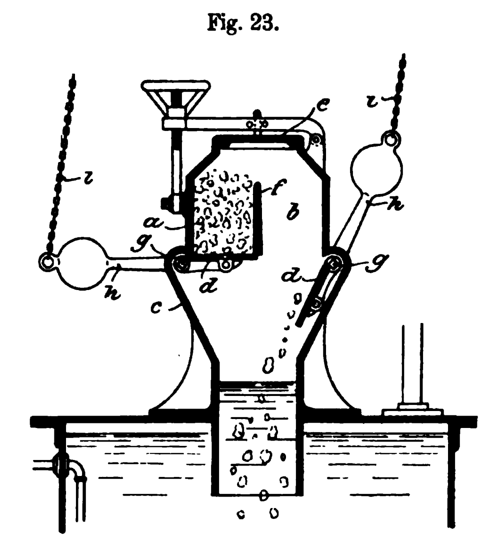



Acetylenentwickler von K. Gossweiler (D.R.P.Nr. 126 722) ist gekennzeichnet durch einen aus biegsamem Stoff bestehenden sackartigen Carbidbehälter, dessen Oeffnung dem Gasverbrauch entsprechend in ihrer Lage derart selbstthätig verändert wird, dass periodisch Carbid herausfallen kann.

Acetylenentwickler. Nach C. A. Kuhn und K. Pfister (D. R. P. Nr. 132 016) ist der Entwickler mit einem Aufsatze *c* (Fig. 23) versehen, der zwei Carbidkammern *a*, *b* enthält. Der nach oben durch einen Deckel *e* dicht abzuschliessende Aufsatz *c* ist durch eine lothrechte Zwischenwand *f* in zwei Kammern *a*, *b* getheilt. Jede dieser Kammern ist gewöhnlich durch einen bei *g* drehbar gelagerten Boden *d*, der durch einen Gewichtshebel *h* beeinflusst ist, nach unten abgeschlossen, so dass zur Aufnahme des Carbides bestimmte Behälter gebildet werden. An den Enden der Gewichtshebel *h* sind Ketten- oder Schnurzüge *i* angebracht, die über entsprechend angeordnete Rollen aus dem Anlageraume herausgeführt sind, so dass die Klappenböden *d* mit Hilfe der Schnurzüge *i* von aussen bethätigt werden können. Die die Hebel *h* belastenden Gewichte können auch durch Federn ersetzt werden. — Die erste Füllung des Entwicklers wird bei Tag vorgenommen, ebenso die Füllung

der beiden Carbidkammern *a*, *b*. Tritt nun Abends die Beleuchtung in Wirkung, so wird zunächst das durch die erste Füllung erzeugte Gas verbraucht. Geht das Gas zur Neige, so entleert man durch Bethätigung einer der Schnur- oder Kettenzüge *i* den Inhalt der einen Carbidkammer in den Entwickler, so dass von neuem Gas erzeugt wird. Ist auch dieses nahezu verbraucht, dann wird der Inhalt der zweiten Carbidkammer in Anspruch genommen. Niemals aber ist es nothwendig, zum Zwecke der Nachfüllung den Anlageraum zu betreten, es kann diese vielmehr stets von aussen durch Bethätigung der Schnur- oder Kettenzüge *i* erfolgen.

Fig. 23.




Acetylenentwickler, dessen die Carbidzuführung regelndes Ventil oder dieses ersetzende zweckentsprechende Vorrichtung durch einen ausdehnbaren oder zusammendrückbaren, von dem Gasdruck beeinflussten Körper bewegt wird, von W. Maaske (D. R. P. Nr. 125 887) ist dadurch gekennzeichnet, dass dieser Körper aus mehreren gewellten Membranen zusammengesetzt ist.

Elastischer Verschluss des Carbidbehälters bei Acetylengasentwicklern von H. Frye (D. R. P. Nr. 131 667) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Carbidbehälter an seinem unteren Rande mit einem Ringe nachgiebigen Materials ausgestattet ist und auch das den Carbidbehälter schliessende Ventil eine elastische Bekleidung erhält, zu dem Zwecke, ein geräuschloses Zusammenarbeiten der Theile und eine bessere Abdichtung des Ventilverschlusses zu erzielen.

Carbideinwurfvorrichtung für Acetylenentwickler von A. Meydenbauer (D. R. P. Nr. 125 863) ist gekennzeichnet durch einen rechteckig prismatischen Schacht am Carbidbehälter, in welchem eine unter etwa 50° geneigte Klappe durch Sinken der Glocke so bethätigt wird, dass die freigelegte Oeffnung stets ein einheitlich umgrenztes Rechteck bildet.

Herstellung von luftfreiem Acetylen von F. Kubik (D. R. P. Nr. 135 029) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die im Entwickler zunächst befindliche Luft mittels des erzeugten Acetylens auf einen Weg ins Freie treibt, der durch die eintretende Condenswasser-

abscheidung allmählich verlegt wird, so dass erst das weiterhin entwickelte Gas unter die Glocke tritt.

Acetylenentwickler von H. Beinkofer (D. R. P. Nr. 131 501) ist dadurch gekennzeichnet, dass behufs Reinigens ohne Oeffnen des Entwicklers eine brauseartig wirkende Wasserspülvorrichtung den Kalkschlamm aufwirbelt und der aufgewirbelte verdünnte Kalkschlamm durch ein Ueberlaufrohr mit Wasserverschluss abgeleitet wird.

Vorrichtung zum gasdichten Abschluss bei durch den Deckel von eine Flüssigkeit enthaltenden Gasbehältern führenden, eine Bewegung vermittelnden Stangen von L. Willmann (D. R. P. Nr. 125 368) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Abdichtung derart in zwei Theilen angeordnet ist, dass erstens die bewegliche Stange von einem stets in die Flüssigkeit des Gasbehälters tauchenden und aus dem Deckel herausragenden Rohre umfasst wird, und dass zweitens der herausragende Theil des Rohres von Quecksilber umspült wird, in welches eine über das Rohrende greifende, an der beweglichen Stange befestigte Haube hineintaucht.

Einwurf- und Vertheilvorrichtung für Acetylenentwickler mit versetzt über einander angeordneten geneigten Leitflächen von O. Heise (D. R. P. Nr. 129 230) ist gekennzeichnet dadurch, dass die Leitflächen durch Seitenwände dergestalt mit einander verbunden sind, dass das Ganze einen selbständigen Einsatz bildet, welcher in ein beliebiges Entwickelungsgefäss eingehängt werden kann.

Carbidzufuhr-Regler für Acetylengasentwickler von N. P. Larsen (D. R. P. Nr. 134 441) besteht in einer drehbaren Kegelfläche, an welche sich die Carbidzufuhrrinne dicht anlegt.

Selbstthätige Beschickungsvorrichtung für Acetylenentwickler der Budapester Maschinenfabrik (D. R. P. Nr. 128 826) ist dadurch gekennzeichnet, dass die die Carbidzellen abschliessenden Bodenklappen beim Oeffnen die zugehörigen, unabhängig von einander angeordneten Deckel mittels Bügel selbstthätig und in einer von aussen erkennbaren Weise verschliessen.

Carbidzufuhr-Regler für Acetylenentwickler von R. Klinger (D. R. P. Nr. 129 335) besteht aus zwei um wagrechte Achsen schwenkbaren, mit ihren freien Enden durch Gewichte, Federn oder dergl. gegen einander pressbaren Platten aus elastischem Draht.

Carbidzuführungsvorrichtung für Acetylenentwickler von F. Bauer (D. R. P. Nr. 126 051) ist dadurch gekennzeichnet, dass das am unteren Ende des Carbidbehälters angeordnete Verschlussorgan aus in der Art eines Gelenkbandes um ein die Austrittsöffnung diametral durchquerendes Scharnier drehbaren Platten besteht, die mit der sie bewegenden Spindel durch Lenker verbunden sind, welche geeignet sind, das Carbid aufzulockern.

Acetylenentwickler. E. A. Javal (D. R. P. Nr. 125 888 u. 129 241) empfiehlt, unmittelbar nach dem Einfallen des Carbides in eine

Zuführrinne eine entsprechende Wassermenge in dieselbe Zuführrinne einzuschütten. Durch diese auf die Beschickung mit Carbid unmittelbar folgende Einführung des Wassers soll ein Mitreissen des unmittelbar vorher in dieselbe Rinne eingefallenen Carbides in den Gassammler bewirkt werden, so dass das Carbid schnell in dessen Wasser hinabstürzt und eine Gasentwickelung in der Zuführrinne daher nicht stattfinden kann. Ferner hat das Einströmen einer gewissen Wassermenge in den Gassammler zur Folge, dass der das Ventil zum Verschliessen der unteren Ablassöffnung tragende Schwimmer angehoben, hierdurch dieses Ventil plötzlich geöffnet wird und eine der eingeführten Wassermenge gleiche Menge des durch den bei der Zersetzung des Carbides entstehenden Kalk verunreinigten Wassers abfliesst.

Acetylenentwickler. Nach Th. Morelle (D.R.P.Nr. 131805) wird eine Anzahl Zellen ohne Unterbrechung und einzeln von einem Vorrathsbehälter aus gefüllt und ebenfalls continuirlich und einzeln entleert; im Vergleich zu bekannten Acetylenentwicklern mit ähnlich dosirter Carbidabgabe zeichnet sich der neue Entwickler constructiv dadurch aus, dass oberhalb der Zellen für deren Füllung ein Trichter angeordnet ist, in welchem ein von einem Carbidvorrathsbehälter ausgehendes Zuführungsrohr frei einmündet, so dass die in die Zellen und in den genannten Trichter eingebrachte Carbidmenge selbst die Austrittsöffnung des Zuführungsrohres abschliesst, wenn eine bestimmte Carbidmenge aus dem Rohre entleert ist, wobei die Anwendung von Schiebern oder anderen mit reibenden Oberflächen versehenen Absperrorganen, welche durch daraufgelangende Carbidkörnchen in ihrer Wirkung gehemmt oder beeinträchtigt werden können, für die Bethätigung und Unterbrechung der Carbidabgabe in die Zellen erspart ist.

Gasleitvorrichtung für Acetylenentwickler mit dachförmig geneigten Carbid-Leitflächen von G. Valley (D. R. P. Nr. 129353) besteht in Spitzen oder Zacken an den Enden der das aufsteigende Gas leitenden Flächen, um die Gasblasen zu zertheilen und ihre Ablösung von den Leitflächen zu erleichtern.

Carbidbehälter an Acetylenapparaten von D. Losfeld (D. R. P. Nr. 128957) ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Anzahl Einzelbehälter, von denen jeder mit einem verriegelbaren Bodenverschluss versehen ist, zu einer Gruppe vereinigt, um eine senkrechte, drehbare Achse angeordnet und mittels dieser Achsen zwischen zwei parallele Ringe so vertheilt ist, dass dadurch eine Aufspeicherung von abgetheilten Mengen Carbides in grösserer Menge möglich und bei Auslösung des Bodenverschlusses nur immer ein Behälter jeder Gruppe nach einander geleert wird.

Carbidzufuhrregler für Acetylenentwickler, bei welchem ein Rohrstück an die Mündung des Carbidbehälters angeschlossen ist, von G. Dalén (D. R. P. Nr. 135030) ist gekennzeichnet durch eine Bürste, welche beim niedrigsten Stande der Gasglocke die Oeffnung des Carbidbehälters freilegt und im Maasse des Steigens der

Gasglocke durch Eintritt in das Rohrstück die Carbidzufuhr während der Aufwärtsbewegung der Glocke absperrt.

Selbstthätige Carbidspeisevorrichtung für Acetylengaserzeuger von A. Holmer (D. R. P. Nr. 132 638) ist gekennzeichnet durch eine um eine wagrechte Achse innerhalb eines an dem einen Stirnende zu öffnenden Trommelgehäuses rotirende Zellentrommel mit sectorförmigen, sowohl am Trommelumfang als auch an dem der zu öffnenden Stirnwand des Gehäuses gegenüberliegenden Ende offenen Zellen, in welche die bei geöffneter Stirnwand des Gehäuses während des Betriebes von der Seite einschiebbaren, entsprechend sectorförmigen Carbidbehälter mittels einer Stützvorrichtung, z. B. Aufsteckstangen, so gelagert sind, dass die am Deckel jedes Carbidbehälters befestigte Feder unter einer den Deckelschluss sichernden Spannung auf der Innenwandung des Trommelgehäuses schleift und hierdurch den zugehörigen Carbidbehälter so lange dicht verschlossen hält, bis derselbe der Oeffnung des Speisetrichters gegenüber zu liegen kommt, die Deckelfeder nunmehr ihr Widerlager am Trommelgehäuse verliert, der Deckel sich unter dem Eigengewicht der Carbidmasse öffnet und letztere durch den Speisetrichter hindurch dem Generator zugeführt wird.

Antriebsvorrichtung für Acetylenerzeuger von G. J. Atkins (D. R. P. Nr. 132 098) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Antriebsvorrichtung zwischen der Verbrauchsstelle und dem Gassammelbehälter angeordnet ist, zu dem Zwecke, bei Einstellung der Gasentnahme das sofortige Aufhören der Arbeitsbewegung des Gaserzeugers zu bewirken, ohne die Gewinnung des nachentwickelten Gases zu beeinträchtigen.

Apparat zum Entwickeln von Acetylen aus pulverigen Mischungen desselben (D. R. P. Nr. 128 828) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Carbid und die zu seiner Zersetzung erforderlichen, mehr oder weniger festen Stoffe in fein vertheilter oder gepulverter Form mit einander gemischt und in Bewegung erhalten oder allmählich in Berührung mit einander gebracht werden.

In Schwingungen oder Umdrehungen zu versetzender Acetylenerzeuger desselben (D. R. P. Nr. 135 027) besteht aus einem gasdichten schwingenden oder drehbaren Gehäuse, welches Carbid und wasserführende Stoffe enthält, gekennzeichnet durch die Ausbildung des Innern des Gehäuses in gewellter oder geriefter Form, zu dem Zwecke, das Carbid bei seiner Bewegung von dem sich daran anhängenden Kalke zu befreien.

Bei Acetylenentwicklern mit einer durch den Carbidbehälter gehenden Regelungsstange empfiehlt O. Jacobs (D. R. P. Nr. 126 633) die Anordnung einer Feststellvorrichtung der Regelungsstange am Carbidbehälter, bestehend in einem am Carbidbehälter angeordneten Riegel, welcher durch an der Regelungsstange entsprechend angeordnete Löcher hindurchgeschoben werden kann.

Acetylenerzeuger von J. H. Ross (D. R. P. Nr. 128 623) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Mundstück des Carbidtrichters von dem oberen Ende eines S-förmigen, spitzwinkelig gebogenen Rohres umfasst wird, welches an dem Mundstück um eine wagrechte Achse schwingbar aufgehängt ist und mit dem unteren Ende in der untersten Lage gegen eine senkrechte Abschlussplatte liegt, um das Carbid am Austritt zu hindern.

Vorrichtung zur Erzielung einer gleichförmigen Beschickung bei Acetylengasentwickelungsapparaten von E. Bjornrud (D. R. P. Nr. 124 698) ist dadurch gekennzeichnet, dass der die Bodenklappen des Behälters öffnende, in Umdrehung versetzte Arm an seinem Ende zwei Keilflächen aufweist, von denen die eine das Oeffnen der Klappen durch Hochheben ihrer Gegengewichte bewirkt, während beim Niedergehen dieser Gegengewichte die andere Keilfläche von diesen Gegengewichten einen Druck erfährt, welcher zur Bewegung des Armes beiträgt und die Kraftleistung herabmindert.

Acetylenentwickler mit mehreren Erzeugerzellen, die mit einander und mit je einem Wasserbehälter verbunden sind und unabhängig von einander mit Wasser gespeist werden, von Adams & Westlake Cp. (D. R. P. Nr. 135 412) ist dadurch gekennzeichnet, dass in die Wasserleitungsrohre entsprechend beschwerte Sicherheitsventile eintauchen, die sich öffnen, um das Wasser zurückzulassen, wenn der Gasdruck stärker als das gesammte Gewicht der Wassersäule und des Ventils wird.

Oeffnungsvorrichtung für eine Carbidzange der Hanseatischen Acetylen-Gas-Industrie-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 125 655) ist dadurch gekennzeichnet, dass die der Spreizfeder der Zangenschenkel entgegenwirkende Falle durch den Entwicklerdeckel bei dessen Verschliessen ausgelöst wird.

Acetylengasentwickelungsapparat, bei welchem mehrere unabhängige, je eine vollkommen geschlossene Carbiddose enthaltende Entwickler um eine gemeinsame Gasbehälterglocke angeordnet sind, von G. Smith (D. R. P. Nr. 126 551) ist dadurch gekennzeichnet, dass durch den Niedergang der Gasbehälterglocke die selbstthätig in die Sperrstellung fallende Sperrvorrichtung einer wagrechten, unter Einfluss eines Gewichtes oder einer Feder stehenden Welle ausgelöst wird, so dass diese eine Theildrehung ausführen kann, wodurch einer der versetzt zu einander an der Welle angeordneten Schlagarme auf die unter Federwirkung stehende, senkrecht geführte Durchlochvorrichtung der zu den Schlagarmen gehörenden Carbiddose schlägt, und folglich letztere und gleichzeitig den Wasserzuflusshahn an einem für jeden Entwickler vorgesehenen, eine bestimmte Wassermenge enthaltenden Behälter öffnet, so dass es also vollkommen unmöglich gemacht ist, dass Carbid und Wasser unbeabsichtigterweise zusammenkommen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 131 884) ist an Stelle der sämmtlichen Entwicklern gemeinsamen Welle zur Bewegung der Durchloch-

vorrichtungen für jeden Entwickler eine besondere Welle vorgesehen, welche durch einen sich mit dem einen Arm gegen die Glockenwandung legenden Winkelhebel gehalten wird und sich beim Sinken der Glocke unter die Höhenlage des Winkelhebels vermöge Gewichts oder Federbelastung dadurch zu drehen vermag, dass der eine Arm des Winkelhebels über die Glocke fortschwingt.

Carbiddose für Acetylenentwickler, bei welchen die Gasentwickelung durch Durchlochen der Dose eingeleitet wird, von G. Smith (D. R. P. Nr. 131 502) ist dadurch gekennzeichnet, dass am Boden und Deckel der Dose Metallplatten vermöge abnehmbarer Befestigungsringe luftdicht angebracht werden, während in der Dose ein aus grossmaschigem Drahtnetz bestehendes, bei Ausdehnung des Carbides nachgebendes, herausnehmbares Rohr vorgesehen ist, damit die Maschen durch den Schlamm nicht zugesetzt werden können, zu dem Zwecke, die Wiederbenutzung der Carbiddose nach Auswechselung der durchlochten Metallplatten zu ermöglichen.

Acetylenentwickler, bei welchem mittels einer geeigneten Durchlochvorrichtung die vollkommen geschlossene, das Carbid enthaltende Blechdose am oberen und unteren Ende durchlocht wird, desselben (D. R. P. Nr. 131 605) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Patrone so gelagert ist, dass das in den Entwickler eingeleitete Wasser durch die untere Durchlochung in die Carbiddose eintreten und das Carbid schnell vollkommen überschwemmen kann, während das Gas aus der oberen Durchlochung ungehindert zu entweichen vermag.

Acetylengaserzeuger von Ch. Busch (D. R. P. Nr. 125 937) ist dadurch gekennzeichnet, dass eine mit haarfeinen Löchern versehene Carbidpatrone eine Verlängerung besitzt, die unter dem durchlochten Boden der Carbidpatrone angebracht und an ihrem unteren Ende offen ist, zu dem Zweck, einen den Gang der Vorrichtung regelnden Gasraum zu bilden, wenn die Patrone in einem beliebigen Wasserbehälter eingetaucht ist und somit Wasser durch die haarfeine Oeffnung in dem Boden der Patrone zum Carbid gelangt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 130 412) ist die Carbidpatrone oben vollständig geschlossen und nur an ihrem Boden mit haarfeinen Löchern versehen.

Acetylenentwickler von C. Pataky (D. R. P. Nr. 135 416) ist gekennzeichnet durch einen in ein Füllrohr gasdicht eingesetzten, auswechselbaren, nur unten offenen Carbidbehälter mit zwei in geeignetem Abstand über einander angeordneten Rosten, von denen der obere eine grössere Maschenweite als der untere besitzt.

Acetylenentwickler von F. Windham (D. R. P. Nr. 130 179) ist gekennzeichnet durch ein in das Wasser des verschliessbaren Gaserzeugers auf eine einstellbare Tiefe einzubringendes cylindrisches, das Calciumcarbid aufnehmendes Metallgehäuse mit einem offenen Gitterboden an dem einen Ende zum Durchtritt des Wassers und einem Gas-

abzug an dem oberen Ende, welche durch abnehmbare Deckel luftdicht verschlossen werden können.

Acetylenapparat. M. Fränkel (D. R. P. Nr. 128 621) will eine luftfreie Gaserzeugung dadurch erreichen, dass vollkommen mit Wasser gefüllte, also luftfreie Entwickelungswasserbehälter angewendet werden mit Carbidbehältern, welche das Carbid unter Wasser verschlossen aufbewahren und von aussen ohne Luftzutritt geöffnet werden können.

Bei Acetylenentwicklern mit einer durch den Carbidbehälter gehenden Regelungsstange empfiehlt O. Jacobs (D. R. P. Nr. 126 632) die Anordnung einer Feststellvorrichtung der Regelungsstange, bestehend in einer unter der Regelungsstange angeordneten Schraube, mittels welcher die Regelungsstange in ihre Verschlusslage gehoben und hier befestigt werden kann.

Acetylenentwickler nach dem Tauchsystem mit im Glockenboden befestigten Carbidbehältern und im Glockensperrwasser angeordneten und mit diesem gespeisten Entwickelungskammern von V. Walter (D. R. P. Nr. 130 996) ist dadurch gekennzeichnet, dass behufs auf einander folgender Einschaltung der einzelnen Carbidbehälter jede Kammer für sich mit einem absperrbaren Wasserzufluss versehen ist.

Acetylenerzeuger nach dem Tauchsystem mit zwei Entwickelungsbehältern von Grange & Hyvert (D. R. P. Nr. 131 885) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Entwickler mittels eines den oberen Theil der Gasglocke durchdringenden Rohres mit einander in Verbindung stehen, von welchem Rohre Abzweigungen ausgehen, die in einen auf der Glocke angeordneten Wasserbehälter eintauchen.

Acetylenentwickler nach dem Tauchsystem von E. Seiffert (D. R. P. Nr. 132 363) ist gekennzeichnet durch einen auf- und abbewegbaren Wasserbehälter, dessen Last durch ein Gegengewicht ausgeglichen ist, so dass innerhalb gewisser Grenzen die Gaserzeugung sowohl als die Gasentnahme unter gleichbleibendem Drucke erfolgt.

Entwickelungsbehälter für Acetylenerzeuger von G. Arnold (D. R. P. Nr. 128 066) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Entwickler und das Gasableitungsrohr fest mit einander verbunden sind, zu dem Zwecke, das Ganze leicht auswechseln zu können.

Carbidschalenanordnung für Acetylenerzeuger, bei denen das Wasser durch ein, mittlere Durchbrechungen der Carbidschalen durchsetzendes Rohr im Inneren eines Gehäuses zugeführt wird, von G. Rocco (D. R. P. Nr. 126 298) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Spielraum des Wasserzuleitungsrohres in den Durchbrechungen der Carbidschalen grösser ist, als jener der Carbidschalen im Gehäuse, zu dem Zwecke, zu verhüten, dass bei Schwankungen der Vorrichtung die Carbidschalen das Wasserzuleitungsrohr berühren und beschädigen können.

Acetylenentwickler nach dem Kipp'schen System von E. Fajole (D. R. P. Nr. 134 310) ist dadurch gekennzeichnet, dass das

in dem oberen Theile des Behälters angesammelte Gas nach der Rückkehr des nach dem oberen Behälter gedrängten Wassers, durch ein im Boden des oberen Behälters angeordnetes Doppelventil, das durch einen dem Wasserspiegel im unteren Behälter folgenden Schwimmer beim Beginn des Steigens des Wasserspiegels im unteren Behälter geöffnet und nachdem der Wasserspiegel seine höchste Stelle erreicht hat, wieder geschlossen wird, nach dem oberen Behälter und von da nach aussen geleitet wird.

An einem Acetylenentwickler mit selbstthätiger Absperrung des Wasserzuflusses und des Gasabflusses empfiehlt Svensson & Cp. (D. R. P. Nr. 131 109) die Anordnung eines zweiten Gasableitungsrohres neben dem sonst gebräuchlichen, den Absperrhahn enthaltenden Rohr, in der Weise, dass das bei der Nachentwickelung entstehende Gas erst dann in das Nebenrohr eintreten kann, nachdem die als Auffänger für herabfallende Carbidstücke dienende Absperrvorrichtung geschlossen ist, zum Zwecke, die Nachentwickelung zu verringern und dementsprechend die Abmessungen des Gasbehälters verhältnissmässig klein wählen zu können.

Acetylenentwickler mit Wasserzufluss von A. L. Kieny (D. R. P. Nr. 130 635) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Carbidbehälter innerhalb des Gassammlers herausnehmbar in einem besonderen Gehäuse mit einem von aussen zu öffnenden und zu schliessenden Boden angeordnet ist, so dass nach Schliessen dieses Bodens der Carbidbehälter ohne Störung des Betriebes ausgewechselt werden kann.

Vorrichtung zur Regelung des Wasserzuflusses zu den einzelnen Abtheilungen solcher Acetylenentwickler, welche mit zwei oder mehreren in Unterabtheilungen zerlegten Entwickelungsretorten ausgerüstet sind und so arbeiten, dass eine nächstfolgende Unterabtheilung jeder Retorte erst dann zur Wirkung kommt, wenn die dieser Unterabtheilung vorangehenden Abtheilungen der anderen Retorten schon gewirkt haben, von L. F. Bergdolt (D. R. P. Nr. 127 367) ist dadurch gekennzeichnet, dass auf der zur Steuerung des Wasserzuflussventils dienenden, von der Gassammelglocke absatzweise freigegebenen Welle ebenso viele Daumenscheiben sitzen, als Retorten bez. Wasserventile vorgesehen sind, und jede Daumenscheibe so viele zur Lüftung der zugehörigen Wasserventile dienende Daumen hat, als Retorten mit Unterabtheilungen ausgerüstet sind.

Verschlussvorrichtung an Acetylengaserzeugern von Adams & Westlake Comp. (D. R. P. Nr. 131 027) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Abschlusshähne des Erzeugers und der Gas- und Wasserleitung durch Hebel so verbunden sind, dass diese Hähne geschlossen werden müssen, ehe die Erzeugerzellen abgenommen werden können.

Carbidkörper für Acetylenentwickler von J. Busch (D. R. P. Nr. 126 300) ist gekennzeichnet durch ein die Körper der Länge nach durchdringendes Loch.

Sicherheitsvorrichtung für Acetylenerzeuger von J. Kräsmeyer (D.R.P. Nr. 126 299) ist gekennzeichnet durch zwei mittels eines Rohres mit einander in Verbindung stehende Schutzmäntel, von denen der eine die hervorstehenden Retortenenden des Entwicklers, der andere die Gasglocke umgibt und mit einem ins Freie führenden Abzugsrohr versehen ist.

Verfahren zur Sicherung von Acetylenanlagen gegen Einfrieren von A. Levy (D. R. P. Nr. 135 338) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Zersetzungswärme des Calciumcarbids während der Entwickelung in Thermophoren derart aufspeichert, dass sie nach Aufhören des Betriebes an die Apparate und den Raum wieder abgegeben wird.

Verfahren, die Verwendung des Acetylens wohlfeiler und ausgiebiger zu gestalten, von A. Heil (D. R. P. Nr. 132 362), darin bestehend, dass man das fertiggebildete Acetylen durch oder über Aether oder Ester (Schwefeläther, Essigäther oder dergl.) leitet, und das gebrauchsfähige Gemisch zur Verwendungsstelle gelangen lässt (?).

Zum Reinigen von Acetylen wird nach J. A. Burgess (D. R. P. Nr. 129 522) das vom Erzeuger kommende Gas durch eine Kammer geleitet, welche Lava, Speckstein oder ähnliche Stoffe enthält, die ebenso feuerfest sind wie die Brennerköpfe. Diese Kammer wird auf einem Hitzgrad gehalten, der nahe der Zersetzungstemperatur des Acetylens liegt, diese jedoch nicht erreichen darf. Aus dieser Kammer strömt das Gas nach dem Gassammler, an dessen gegenüberliegender Seite nöthigenfalls eine gleichartige, mit gleichem Stoff gefüllte Kammer vorgesehen sein kann. In der Lavakammer bez. dem mit feuerfestem Material gefüllten Raum werden die Unreinigkeiten verdichtet bez. abgesondert, die sonst in die Mündungen der Brennerspitzen gelangen bez. in diesen abgelagert werden würden. Diese Unreinigkeiten bestehen gewöhnlich aus siliciumhaltigen Niederschlägen, die aus Kieselwasserstoff entstehen (?).

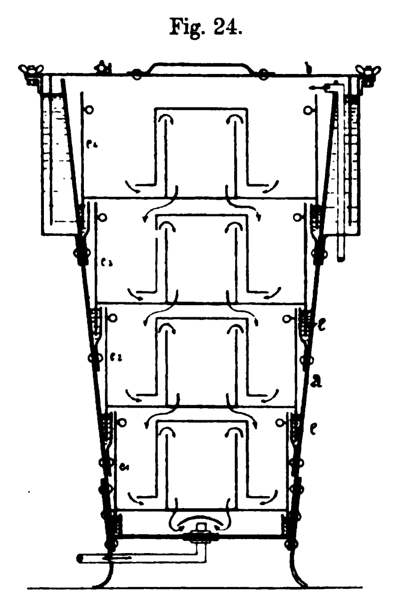
Der Reiniger für Acetylen der Rheinischen Acetylen-Industrie (D. R. P. Nr. 125 939) besteht aus zwei concentrisch auf einem gemeinsamen Boden befestigten Cylindern und einer über den inneren Cylinder zu stülpenden Haube mit Füssen; der Boden des inneren Cylinders ist durchlocht, so dass auch der innere Cylinder die Reinigungsmasse aufnehmen kann.

Der Reiniger derselben (D.R.P. Nr. 125 940) besteht in der Hauptsache aus der Anordnung mehrerer der Reihe nach an Grösse zunehmenden Einsätze $c^1 c^2 c^3$ und $c^4$ (Fig. 24 S. 62) in einem kegelförmigen Behälter *a* mit dem Deckel *b*. Der kegelförmige Behälter *a* ist mit Oelrinnen versehen, in welche sich die Einsätze einstellen und so von aussen gasdicht abgeschlossen werden, so dass das Gas gezwungen ist, die Masse vollständig und ganz zu durchstreichen.

Entschlammungsvorrichtung für Acetylenentwickler von E. A. Javal (D.R.P. Nr. 127 865) ist dadurch gekennzeichnet, dass

der die untere Ablassöffnung des Schlammsammlers verschliessende Ventilkörper durch ein zusammendrückbares bez. dehnbares Organ mit einem in der Flüssigkeit des Sammlers befindlichen Schwimmer verbunden ist, so dass beim Emporsteigen des Schwimmers das elastische Organ zunächst gespannt wird, worauf es sich, nachdem eine bestimmte Spannung erreicht ist, plötzlich ausdehnt bez. zusammenzieht und hierdurch den Ventilkörper ganz plötzlich weit von seinem Sitze abhebt, wodurch sofort ein grosser Querschnitt für das abzulassende Kalkwasser frei wird.

Fig. 24.



Vorrichtung zur zeitweisen Entfernung des Kalkschlammes aus Acetylenentwicklern und zur willkürlichen Regelung der Temperatur des Entwicklungswassers von Th. Kautny (D. R. P. Nr. 134 311) ist dadurch gekennzeichnet, dass der nach jedesmaligem Carbideinwurf plötzlich ansteigende Gasdruck im Entwickler die Oeffnung einer Abschlussvorrichtung bewirkt, durch welche ein Theil des schlammigen Entwickelungswassers in willkürlich bestimmbarer Menge abfliessen kann, während das ausgeflossene Wasser in bekannter Weise selbstthätig ersetzt wird.

Entschlammungsvorrichtung für Acetylenentwickler von J. Machtolf (D. R. P. Nr. 135 414) ist gekennzeichnet durch einen mit einem ringförmigen Spülrohre versehenen Zwischenboden im Vergaser, aus welchem der Schlamm in einen Sammler gespült wird, der mit einem Gasableitungsrohre versehen sein kann.

Die Acetylenlampe von J. Buck und H. Them (D. R. P. Nr. 127 803) besteht aus den Wassergefässen *1* und *2* (Fig. 25), welche durch die beiden Röhren *a* mit einander in Verbindung sind. In dem Wassergefässe *2* ist der Entwickelungscylinder *3* angebracht, welcher oben den abnehmbaren Deckel *4* besitzt. Auf dem Deckel *4* ist der Hahn mit dem Brenner und in dem Deckel das Gasreinigungsgefäss *5* verschraubt. In dem Cylinder *3* befindet sich oben eingehängt oder auch unten eingesteckt der Führungsstift *6*, welcher durch einen oder mehrere Carbidkörper hindurchgeht, so dass letztere an dem Stift oder Stab aufgereiht sind, wobei das unterste Stück auf einem Knopf oder einer Scheibe ruht. — Die Thätigkeit der Lampe beginnt mit dem Oeffnen des Hahnes. Hierauf bespült das Wasser das ruhig in derselben Stellung hangende Carbid, entwickelt so viel Gas, als der Brenner durchlässt, das

verbrauchte Carbid fällt als Schlamm auf den Boden der Lampe, während der durchlochte Carbidkörper selbstthätig nachrutscht in dem Maasse, als er verbraucht wird.

Acetylenlampe mit in den als Wasserbehälter ausgebildeten Lampenfuss eingehängtem Entwickler von Budzinski (D. R. P. Nr. 131026) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserzufluss bei gewöhnlichem Brennen der Lampe durch einen Schieber mit scharfer, die Schieberfläche selbstthätig reinigender Vorderkante geregelt wird, beim Brennen mit kleiner Flamme dagegen unter Abschluss der Schieberöffnung durch eine die Feuchtigkeit aufsaugende Lederscheibe am Boden des Entwicklers erfolgt.

Fig. 25.

Einrichtung zum Anwärmen des Entwickelungswassers für Acetylenlampen mittels eines das Wasser durchsetzenden Heizkörpers von Dorgerloh (D. R. P. Nr. 134344) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Heizkörper durch die Leuchtflamme erhitzt wird.

Carbidbehälterverschluss für Acetylenlaternen von F. Schmitt (D. R. P. Nr. 126350) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Zapfengewinde derart geschnitten ist, dass es aufwärts gerichtete Widerhaken bildet, über welche bei dem Andrücken des Carbidbehälters an den Wasserbehälter das Muttergewinde der federnd ausgebildeten Hülse springt, bis letztere durch den Klemmring an der weiteren Federung gehindert wird, so dass nunmehr eine geringe Umdrehung des Muttergewindes einen gasdichten Verschluss des Carbidbehälters bewirkt.

In Acetylenlaternen und Entwicklern empfiehlt derselbe (D. R. P. Nr. 127249) die Anordnung eines widerstandleistenden Ausgleichrohres im Wasserbehälter, durch welches das die Widerstände überwindende, verdrängte Wasser in einen zweiten leeren Behälter geleitet wird, um eine gleichmässige Drucksäule zur Erzielung einer gleichmässigen Flamme zu erhalten.

Verschlussvorrichtung für Acetylenlaternen der Oberrheinischen Metallwerke (D. R. P. Nr. 135 028) ist dadurch gekennzeichnet, dass beim Anziehen der Schraube sowohl die untere Oeffnung des Carbidbehälters durch den auf seinen Sitz eingeschliffenen Metallkegel geschlossen als auch der Carbidbehälter durch die Schraubenstange gegen seinen nachgiebigen Sitz angepresst wird.

Acetylenentwickler von A. Tönnies (D. R. P. Nr. 132 273) ist dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Carbidraum und dem Gassammelraum ein schmaler, länglicher Gasdurchzugsraum angeordnet ist, welcher zweckmässig mit einer von der Lichtquelle entfernten Oeffnung in den Sammelraum mündet, um Wasser- und Schmutztheile von der Lichtquelle fernzuhalten.

Unterwasseracetylenlaterne, welcher die Brennluft durch einen von über Wasser kommenden Druckluftschlauch zugeführt wird, von H. Studtmund (D. R. P. Nr. 132 637) ist dadurch gekennzeichnet, dass in dem mit dem Brennergehäuse verbundenen und zur Gasentwickelung dienenden Acetylenentwickler der erforderliche Druck auf das Entwickelungswasser demselben Druckluftschlauche entnommen wird.

Acetylenerzeuger für Leuchtbogen u. dergl. von K. G. Gustafson (D. R. P. Nr. 129 210) ist dadurch gekennzeichnet, dass das der Aufnahme des Carbides dienende Gitter in einer solchen Höhe über dem Wasserspiegel angeordnet ist, dass das Carbid mit dem Wasser nicht in unmittelbare Berührung kommen kann, sondern nur durch die von der Wasserfläche abgedampfte Feuchtigkeit zersetzt wird.

Zur Reinigung von Acetylen empfehlen Rossel und Landriset (Z. angew. 1902, 77) möglichst grosse Berührung des Gases mit dem Schlamm des Entwickelungsgefässes. Zusatz von Chlorkalk zum Entwickelungswasser (5 bis 20 g auf 1 k Carbid). Waschen und Kühlen des Gases in Kalkwasser vor seinem Eintritt in den Gasometer. — Ferner macht Rossel (Acetyl. 1902, 62) darauf aufmerksam, dass es erforderlich ist, den Chlorkalk vor der Entwickelung mit dem Wasser zu einem Brei anzurühren. Wird Chlorkalk ohne diese Vorsichtsmaassregel in den Entwickler geworfen, so kann er mit dem darauf fallenden Carbid Chlorverbindungen geben, die sich an der Luft entzünden. Der Grund dieser Entzündung dürfte freies Chlor sein, das durch die bei der Entwickelung stattfindende Wärme aus dem Chlorkalk frei gemacht wird.

Reinigung von Acetylen. G. Keppeler (J. Gasbel. 1902, 777) empfiehlt zur Bestimmung des Schwefels in Acetylen den von Fischer[1]) angegebenen Apparat und bespricht die Reinigung des Acetylens.

Calciumcarbidrückstände in der Landwirthschaft. Nach M. Gerlach (Fühling's landw. Zg. 1902, 81) wirken diese Rückstände wie Aetzkalk.

---

1) Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 4. Aufl., S. 44.

**Verhütung von Explosionen in Acetylengas-Apparate enthaltenden Gebäuden.** Nach P. Willemain (D. R. P. Nr. 128 577) wird die Eingangsthür des Gebäudes durch eine quer über sie gelegte, in Lagerzapfen drehbare Platte verriegelt, welche eine in der Thür angebrachte Zugluftöffnung verschliesst und durch Stangen mit einer Schliessklappe eines im Dach oder im Obertheil einer Gebäudewand vorgesehenen Gasauslassöffnung derart zwangläufig verbunden ist, dass mit dem Oeffnen der Verriegelungsplatte auch die Schliessklappe geöffnet wird, damit das Gas aus der Auslassöffnung entweichen kann, während durch Entfernen der Platte die Eingangsthür frei wird.

**Unfallverhütungsvorschriften für Acetylen-Gasfabriken der Berufsgenossenschaft der Gas- und Wasserwerke.**

I. Vorschriften für Betriebsunternehmer. (Arbeitgeber.)

1. Die „abgeänderten" Unfallverhütungsvorschriften für Gaswerksbetriebe unter I — Vorschriften für Betriebsunternehmer —, genehmigt vom Reichs-Versicherungsamt am 27. December 1901, finden auch auf die Acetylen-Gasfabriken[1]) sinngemässe Anwendung.

2. Für etwaige Nebenbetriebe zur Verflüssigung von Acetylen, sowie bei Verwendung flüssigen Acetylens finden die Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie Anwendung.

3. Das Carbid darf nur über Erde in besonderen Gebäuden gelagert werden, die zu keinem anderen Zwecke benutzt werden dürfen und die trocken, hell, genügend gelüftet und gegen den Zutritt von Wasser geschützt sein müssen. Die Thüren müssen nach aussen aufschlagen.

Das Carbid ist zum Schutz gegen Feuchtigkeit in wasserdicht verschlossenen Gefässen aufzubewahren. Im Gaserzeugungsraum darf nicht mehr als der Tagesbedarf an Carbid lagern. Ein Verpackungsgefäss darf immer erst dann geöffnet werden, wenn das vorher benutzte auf etwa ein Drittel aufgebraucht ist. Geöffnete Gefässe sind mit einem übergreifenden, feuersicheren und wasserdichten Deckel verdeckt zu halten.

4. Die Zerkleinerung des Carbids muss mit möglichster Vermeidung von Staubentwickelung erfolgen.

Die Arbeiter sind während ihrer Beschäftigung mit Respiratoren und Schutzbrillen zu versehen.

Personen, von denen dem Arbeitgeber bekannt ist, dass sie herz- oder lungenkrank sind, dürfen bei diesen Arbeiten nicht beschäftigt werden.

5. Die Erzeugung von Acetylengas darf nur in besonderen Gebäuden, welche nur den eigenen Betriebszwecken dienen dürfen, stattfinden.

In diesen Gebäuden dürfen sich bewohnte Räume nicht befinden.

Als bewohnte Räume gelten solche, in welchen Menschen wohnen, öfter sich aufhalten oder verkehren.

Sämmtliche Räume in dem Erzeugungsgebäude müssen genügend gelüftet und hell sein und dürfen nur mittels Dampf oder Wasser erwärmt werden.

In allen Räumen, in denen die selbstthätige Lüftung nicht ausreicht, um reine Luft zu erhalten, muss die Lüftung durch mechanische Vorrichtungen bewirkt werden. Diese sind so einzurichten, dass sie von aussen gehandhabt werden können.

Die Thüren müssen nach aussen aufschlagen.

---

1) Unter Acetylen-Gasfabriken sind nur solche zu verstehen, welche das Acetylengas käuflich abgeben.

6. Die zur Aufbewahrung von Carbid, sowie die zur Erzeugung und Aufbewahrung von Acetylengas dienenden Räume dürfen nur mittels zuverlässig gegen das Gebäude abgeschlossener Aussenbeleuchtung erhellt werden.

Elektrische Glühlampen dürfen in Innenräumen nur dann verwendet werden, wenn sie in ihrer Anlage und Unterhaltung den vom Verbande Deutscher Elektrotechniker aufgestellten Sicherheitsvorschriften entsprechen. Schaltapparate und Sicherungen dürfen in solchen Räumen nicht angebracht werden.

Müssen in dringenden Fällen die Räume mit Licht betreten werden, so darf dies nur mit Sicherheitslampen geschehen, die stets in ordnungsmässigem Zustande zu halten und auf denselben zu prüfen sind [1]).

7. Bei der Herstellung von Acetylengas muss das Wasser stets in reichlichem Ueberschuss vorhanden sein.

8. Die Apparate zur Entwickelung und Aufbewahrung von Acetylengas sind mit Sicherheitsauslässen zu versehen, die sich selbstthätig öffnen, ehe der Druck der Wasserverschlüsse erreicht ist. Das aus diesen Sicherheitsauslässen entweichende Gas muss durch Entlüftungsrohre unmittelbar ins Freie bis über das Dach des Apparateraumes und, sofern Zugbehinderungen oder Gefährdungen der Nachbarschaft in Frage kommen können, bis über die Dächer etwaiger Nachbargebäude geführt werden.

9. In Verbindung mit dem Gasbehälter ist ein Wassermanometer anzubringen, an welchem der in dem Behälter vorhandene Druck jederzeit ersichtlich ist.

10. Die Acetylenanlagen müssen mit Reinigungsvorrichtungen versehen sein, welche Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak so weit beseitigen, wie nöthig ist, um die Gefahren der Selbstentzündung oder die Bildung von explosiblen und gesundheitsschädlichen Verbindungen auszuschliessen.

11. Die Ableitung des Kalkschlammes aus den Entwicklern ist durch geschlossene Leitungen derart zu bewirken, dass ein Rücktreten von Acetylengas in die Betriebsräume ausgeschlossen ist.

12. Freistehende Gasbehälter sind in mindestens 4 m Entfernung von Grundstückgrenzen und Gebäuden zu errichten. Umbaute Behälter dürfen nur in besonderen, gut gelüfteten Gebäuden aufgestellt werden.

Zum Schutze gegen das Einfrieren der Gasbehälter ist nur Dampf- oder Wasserheizung zulässig.

II. Vorschriften für versicherte Personen. (Arbeitnehmer.)

1. Die „abgeänderten“ Unfallverhütungsvorschriften für Gaswerksbetriebe unter II — Vorschriften für versicherte Personen (Arbeitnehmer) —, genehmigt vom Reichs-Versicherungsamt am 27. December 1901, finden auch auf die Acetylen-Gasfabriken sinngemässe Anwendung.

2. Die Räume für die Lagerung des Carbids, sowie für die Herstellung und Aufbewahrung von Acetylengas dürfen nicht mit offenem Licht, brennenden oder glimmenden Körpern, sondern in dringenden Fällen nur mit Sicherheitslampen betreten werden, die stets in ordnungsmässigem Zustande zu halten und auf denselben zu prüfen sind. (Siehe I Ziffer 6.)

In diesen Räumen ist das Rauchen strengstens verboten.

3. Beim Zerkleinern des Carbids ist darauf Bedacht zu nehmen, dass die Entwickelung von Staub möglichst vermieden wird.

Die damit beschäftigten Personen sind verpflichtet, sich bei dieser Arbeit der zu ihrer Verfügung stehenden Respiratoren und Schutzbrillen zu bedienen.

Herz- oder lungenkranke Arbeiter, welche zum Zerkleinern des Carbids verwendet werden sollen, haben von ihrem Leiden ihrem Vorgesetzten Anzeige zu machen.

---

1) Für Davy'sche Sicherheitslampen ist der Prüfungsapparat von Friemann & Wolf, Zwickau i/S., zu empfehlen.

Bei der Herstellung von Acetylengas muss das Wasser stets in reichlichem Ueberschuss vorhanden sein.

4. Die Apparate zur Entwickelung und Aufbewahrung von Acetylengas dürfen nur bei Tageslicht und niemals unter Annäherung einer offenen Flamme geöffnet werden.

Ebensowenig dürfen eingefrorene Apparate oder Theile solcher unter Zuhilfenahme offenen Feuers oder glühender Körper aufgethaut werden.

Mit Erwärmung der Apparate oder deren einzelner Theile verbundene Reparaturen dürfen erst vorgenommen werden, nachdem auch die letzten Spuren von Acetylengas durch Wasser verdrängt oder durch gründliche Lüftung entfernt worden sind.

Die Prüfung von Acetylenapparaten nach den für Oesterreich aufgestellten Sicherheitsvorschriften bespricht A. Fränkel (M. Wien. 1902, 135).

Sicherheitsvorschriften für Acetylenapparate in Bayern. (Erläuterungen zur Kgl. bayerischen Allerhöchsten Verordnung vom 22. Juni 1901, G. und V. Bl. 30 vom 26. Juli 1901. Von Jakob Knappich in Augsburg. Halle 1902.)

Acetylenapparate in England. Die im J. 1900 vom Home Office zur Begutachtung von Acetylengeneratoren ernannte Commission untersuchte 46 im Handel befindliche Apparate[1]). Sie beurtheilt die Generatoren nach a) Einfachheit der Wirkung und des Entwurfes; b) Festigkeit der Construction; c) hohe Leistungsfähigkeit; d) geringer Druck im Generator und e) leichte Entfernung der Rückstände. Ein sicher arbeitender Apparat müsse folgende Bedingungen erfüllen: 1. Die Temperatur in irgend einem Theile des voll arbeitenden Generators darf 130° nicht übersteigen. Dies kann mittels Drähte festgestellt werden, deren Schmelzpunkt bei dieser Temperatur liegt; 2. die Gasausbeute soll nicht weniger als 90 Proc. betragen; 3. die Gasableitungsröhre soll der höchsten Leistungsfähigkeit des Apparates entsprechen, so dass kein Rücksteigen des Gases möglich ist; 4. das Carbid soll vollständig aufgebraucht werden und nicht theilweise im Kalkrückstand verbleiben; 5. der Druck im Generator soll 20 Zoll Wasser und im Ableitungsapparat 5 Zoll Wasser nicht übersteigen; 6. der Apparat darf keine theerigen oder ähnlichen Zersetzungsproducte aus dem Calciumcarbid entwickeln; 7. es ist darauf zu achten, dass keine Störungen in der Gasleitung, z. B. durch Gefrieren von Condenswasser, eintreten können; 8. der Apparat muss so construirt sein, dass keine Verstopfung der Gas- oder Wasserleitungsröhre durch Zersetzungskalk möglich ist; 9. die Benutzung von Wasserstandsgläsern ist thunlichst zu vermeiden oder dieselben sind gegen Bruch zu schützen; 10. der Luftraum eines Apparates vor der Beschickung soll möglichst klein sein; 11. die Benutzung von Kupfer in allen Theilen des Apparates, die mit Acetylen in Berührung kommen, ist zu vermeiden.

## Beleuchtung.

Zur Herstellung von Gasselbstzündern wird nach Berthold & Cp. (D. R. P. Nr. 132 641) die noch plastische Zündmasse in reihenweise in einer geeigneten Unterlage ausgesparte Vertiefungen gepresst. Vorher ist in einer durch die gemeinschaftliche Mittellinie der Vertiefungen gehenden Längsnuth ein Platindraht ausgespannt worden, um welchen herum sich die plastische Masse beim Einpressen in die Vertiefungen eng anlegt. Auf diese Weise wird gleichzeitig eine grössere Anzahl von Zündpillen in enger Vereinigung mit dem

---

1) Report of the Committee on Acetylene Generators. Government Publishers Eyre & Spottiswoode. London E.-C.

Platindraht geformt. Zur Ausführung des Verfahrens dient ein Brettchen, welches eine oder mehrere bis zur Mitte seiner Dicke gehende Längsrinnen besitzt. Diese Längsrinnen verbinden die in Abständen in dem Brettchen angeordneten Löcher mit einander, indem sie durch diese Löcher gehen.

Zur Herstellung von Gasselbstzündern werden nach A. Rosenberg (D. R. P. Nr. 128 720) die aus einer im plastischen Zustande mit dem Platindraht vereinigten Zündpille bestehenden Gasselbstzünder nur bei niedriger Temperatur getrocknet, nicht wie bisher gebrannt. Dadurch wird verhindert, dass die Platindrähte, wie dies bei hohen Brenntemperaturen der Fall ist, an ihrem Wärmeleitungsvermögen Einbusse erleiden.

Nach demselben (D. R. P. Nr. 130 510) ist der Unterschied hinsichtlich der Zündsicherheit der verschiedenen Zündpillen auf die in der Asche vorhandenen Rückstände von Kohlenstoff bez. kohlenstoffhaltigen Stoffen zurückzuführen. Zur Entfernung dieser schädlichen Rückstände wird entweder die Asche oder die daraus geformte fertige Zündpille im Luftstrom oder einem Strom von Sauerstoff oder von sauerstoffreicher Luft nachgeglüht.

Nach ferneren Angaben (D. R. P. Nr. 134 394) wird die Zündmasse in Hüllen aus unverbrennlichen Stoffen eingestrichen.

Herstellung von zur Selbstzündung geeigneten Glühkörpern. Nach A. Rosenberg (D. R. P. Nr. 131 990) werden, um die Platinimprägnirung auf die für sie bestimmten Stellen zu begrenzen und eine Verbreitung des Platins auf den ganzen Strumpf zu vermeiden, die für die Zündwirkung bestimmten Stellen des Glühkörpers mit öligen Lösungen organischer Platinmetallverbindungen getränkt.

Zur Herstellung von durchlochten Zündpillen wird nach demselben (D. R. P. Nr. 129 287) die Zündpillenmasse in Vertiefungen, welche auf einem geeigneten Plättchen angeordnet und am Boden mit Durchstichöffnungen für die später einzuführende Nadel versehen sind, eingestrichen. Alsdann werden je zwei solcher Formplatten mit ihren Einstrichseiten und unter genauem Aufeinandertreffen je zweier Vertiefungen sowie unter Zwischenschaltung eines mit den Vertiefungen entsprechenden Durchstichlöchern versehenen Deckplättchens zusammengefügt und nunmehr die zwischen den Platten eingeschlossenen Pillen mit Nadeln von einer Seite aus durchstochen. Um eine grössere Anzahl von Zündpillen gleichzeitig lochen zu können, wird ein Stichplättchen benutzt, welches aus einer mit Nadeln versehen Platte besteht. Die Nadeln sind derart zu einander angeordnet, dass sie den Durchstichöffnungen der auf einander gelegten Formplatten genau entsprechen.

Zur Erhöhung der Zündfähigkeit und Haltbarkeit der Zünddrähte an Gasselbstzündern werden nach demselben (D. R. P. Nr. 132 068) die Zünddrähte in organische Lösungen von Platinverbindungen eingetaucht und nach vorhergehendem Trocknen bis zur Abscheidung des Metalls erhitzt.

Platinmohrzündkörper. Nach L. Pierron (D. R. P. Nr. 132 204) werden als Träger des Platinmohrs ausschliesslich reine, saure Eigenschaften besitzende Oxyde, wie Kieselsäure, Titansäure, ferner Oxyde des Zirkons, des Niobs, Wolframs, Molybdäns, Tantals und Vanadins verwendet. Dadurch soll die Sinterung, wie auch die Bildung von Siliciden, welche das Unwirksamwerden des Zündkörpers verursachen, verhindert werden.

Die Zündvorrichtung von A. Bachner (D. R. P. Nr. 128 701) besteht aus einem selbstglühenden, d. h. verbrennenden Stift, dessen Ende von Drähten oder einem Netz aus Platin oder ähnlichem Material umgeben ist.

Vorrichtung zum Selbstzünden von Glühlichtbrennern. Nach Wallmann & Cp. (D. R. P. Nr. 127 378) tragen zwei bügelartig verbundene Drähte, von denen der eine aus reinem Platin, der andere aber aus Platin mit einem Ueberzug eines der Erdmetalle oder eines Metalles der alkalischen Erden besteht, an ihren Enden Kügelchen aus Iridium- oder Platinmohr oder einem Gemisch beider. Diese in Kügelchen endigenden Drähte sind über einem beliebigen Glühstrumpf so angeordnet, dass die Kügelchen lose an der Aussenfläche des Strumpfes anliegen. Gegenüber den bekannten Selbstzündern besitzt diese Vorrichtung den Vorzug der Auswechselbarkeit und der grösseren Wirksamkeit.

Zur Herstellung von Zündmassen tränkt man nach Vulcan (D. R. P. Nr. 124 883) ein mit Kieselsäure imprägnirtes Gewebe mit einem Lösungsgemisch von Wasserstoffplatinchlorid, Baryumplatincyanür und Zirkonnitrat und verascht nach dem Trocknen. Es soll so gelingen, Zündmassen herzustellen, welche nicht nur bei jeder Witterung zuverlässig zünden, sondern auch ihre Zündfähigkeit andauernd beibehalten.

Herstellung von Gasselbstzündern. Nach G. Buhlmann (D. R. P. Nr. 133 208) werden zwei Gewebestreifen durch Vernähen oder dergl. mit einander in Berührung gebracht. Der eine von ihnen ist mit Platinchlorid, der andere mit einem Salz getränkt, welches wie das Nitrat des Cers oder anderer Metalle mit mehreren Oxydationsstufen beim Trocknen und Veraschen des Zünders ein katalytisch wirkendes Oxyd hinterlässt.

Herstellung einer besonders zu Zündzwecken dienenden Platinmohr enthaltenden Masse. Nach F. Rosinski (D. R. P. Nr. 129 286) wird gallertartige Thonerde in einer Platinsalzlösung zerrieben, getrocknet, geformt und schliesslich gebrannt. Man erhält so eine poröse Masse, in deren Poren das Platin in fein vertheiltem Zustand enthalten ist.

Schutzkapsel für chemische Gasanzünder von C. E. J. Berthold (D. R. P. Nr. 127 595) besteht aus zwei in einander geschobenen Hülsen, welche beide mit entsprechenden Oeffnungen versehen sind, und von denen die eine Hülse um die andere drehbar oder gegen sie verschiebbar eingerichtet ist.

Die Zündvorrichtung von P. Lehmann (D.R.P.Nr. 125 836) besteht aus einer mit Einschnitten versehenen Querleiste, die auf dem Cylinder aufgeklemmt ist und in seitlicher Richtung beliebig verschoben werden kann. An der Leiste hängt mittels Oese der Zündpillenträger, der leicht verschoben werden kann.

Ausrückvorrichtung für Gasselbstzünder von Butzke & Cp. (D. R. P. Nr. 127 413). — Zündvorrichtungen mit Zündpillen von J. O. C. Rachner (D. R. P. Nr. 129 206), — E. Keller (D. R. P. Nr. 129 518), — K. E. J. Berthold (D. R. P. Nr. 129 519), — Rachner (D. R. P. Nr. 126 372), — G. Gerson (D. R. P. Nr. 124 694), — A. Martini (D. R. P. Nr. 127 377), — Deutsche Gastechnische Gesellschaft (D. R. P. Nr. 133 470), — A. v. Proszniewsky (D. R. P. Nr. 127 164). — Zündvorrichtung durch Zündflamme nach R. Beese (D. R. P. Nr. 125 003), — R. Kühn (D. R. P. Nr. 123 214), — Bernson (D. R. P. Nr. 125 672), — A. Abraham (D. R. P. Nr. 134 771). — Elektrische Zündvorrichtung für Gasflammen von O. P. Neubert (D. R. P. Nr. 123 760), — H. Rostin (D. R. P. Nr. 127 508), — H. Borchardt (D. R. P. Nr. 124 697), — Fader (D. R. P. Nr. 129 077, 129 078, 129 207 u. 129 208).

Ventil für Gasfernzünder von F. v. d. Kuhlen (D. R. P. Nr. 127 928). — Gasfernzünder durch Aenderung des Gasdrucks von C. Fader (D. R. P. Nr. 131 737). — Hydraulischer Gasfernzünder von A. Schulz (D. R. P. Nr. 129 928). — Elektrische Gasfernzünder von H. Baader (D. R. P. Nr. 132 519), — P. M. Werme (D. R. P. Nr. 130 927), — V. Forti (D. R. P. Nr. 131 419), — J. Schwarzenbach (D. R. P. Nr. 127 225).

Formen und Härten von Glühkörpern. Wenn nach A. Martini (D. R. P. Nr. 132 069) der Formungsprocess während des Klarbrennens vollendet ist, dann ist ein nachträgliches Umformen fast ausgeschlossen. Deshalb empfiehlt es sich, nur eine Flamme zu verwenden, die nicht unter Druck dem Brenner entströmt, die aber in Verbindung mit anderen, unter regelbarem Druck stehenden Gasen im Augenblick, wo das theilweise Schmelzen des Glühkörpers eintritt, zu sehr hoher Temperatur gesteigert werden kann. Zu diesem Zweck wird bei dem bekannten Formen und Härten von Glühkörpern mittels einer im Innern an den Glühkörper sich anschliessenden Gasflamme ein Sauerstoffstrom angewendet, welcher aus der Mitte der Abbrennvorrichtung unter regelbarem Druck austritt. Dabei wird dem Sauerstoff Luft in regelbarer Menge beigemengt. Als Brenngas wird zweckmässig Wasserstoffgas verwendet.

Herstellung eines gleichmässigen Kopfes an Glühkörpern nach R. Nordmann (D. R. P. Nr. 132 094). Um den Kopf des Glühkörpers gleichmässig zu formen und die ungleichmässige Faltenbildung, wie sie den nach den bisherigen Verfahren hergestellten Glühkörpern eigen ist, zu beseitigen, wird das obere Ende des Gewebes oder Gestrickes zunächst zu der zweckmässigen endgültigen Weite der Ab-

zugsöffnungen eingekräuselt und festgelegt. Alsdann erfolgt erst die etwa nothwendige Verstärkung durch Umlegen, Einfassen oder Einlegen u. dgl. auf geeignete Weise.

Glühkörper. Um nach J. R. Schauer (D. R. P. Nr. 124 884) die Lichtwirkung zu erhöhen, wird das Glühstrumpfgewebe auf der Köperstrickmaschine hergestellt. In Folge der dadurch geschaffenen eigenartigen Maschen- und Noppenbildung wird das Oxydskelett dem heissen Luftstrom des Bunsenbrenners besser zugänglich gemacht.

Um dem Glühkörper genügenden Widerstand gegen Formveränderung zu verleihen und dabei die Herstellung von Geweben mit starker Biegung einzelner Säcke zu ermöglichen, wird von Balm, Hill & Sons (D. R. P. Nr. 125 329) der Glühkörper zum Theil aus einer steifen Faser und zum Theil aus einer weichen, leicht biegsamen Faser hergestellt.

Formen und Härten von Glühkörpern. Nach W. Bruno (D. R. P. Nr. 130 493) wird an Stelle des bisher angewendeten Gasstromes von hohem Druck zum Formen des veraschten Glühkörpers ein Luftstrom von gleichem oder höherem Druck, als er bisher für die Pressgasflamme angewendet wurde, in den Glühkörpern eingeblasen. Gleichzeitig wirkt auf denselben von aussen eine Flamme von hoher Temperatur ein.

Glühstrumpfkörper aus Kettenwirkwaare. Um nach H. Meyer (D. R. P. Nr. 128 917) dem Glühkörper eine möglichst grosse Oberfläche zu geben und so seine Leuchtkraft und Haltbarkeit zu erhöhen, wird derselbe aus zwei Gruppen von Fäden mit verschiedenen, entgegengesetzten Lagerungen (sog. einfachen Tricot) gearbeitet.

Fertigstellen von Glühstrümpfen. Nach J. L. Muller (D. R. P. Nr. 127 108) werden die Rohstrümpfe mittels in der Maschine absatzweise vorbewegter Aufhängestangen, an welchen sie aufgehängt verbleiben, zunächst einer Reihe von Verkohlungsbrennern zugeführt, die während des Aufhaltens der betreffenden Aufhängestange die Rohstrümpfe verkohlen. Alsdann führen diese Aufhängestangen die verkohlten Strümpfe einer Reihe von auf die Rohstrümpfe von innen wirkenden Ausglühbrennern bei ihrer Weiterbewegung zu, um während ihres Anhaltens das Ausglühen zu ermöglichen. Schliesslich führen diese Aufhängestangen bei ihrer Weiterbewegung die ausgeglühten Strümpfe über Behälter, die mit Collodium oder dergl. gefüllt sind, so dass während des Anhaltens der betreffenden Aufhängestange das Eintauchen der an ihr aufgehängten, ausgeglühten Strümpfe in die Flüssigkeit durch Aufwärtsbewegung der Behälter stattfinden kann. Nach dem Niedergang der Behälter werden die an der betreffenden Stange aufgehängten Strümpfe mittels derselben in einen Trockenraum und aus diesem aus der Maschine herausgeführt.

Herstellung von Fäden für Glühkörper aus geschmolzenen oder erweichten Oxyden. Nach R. A. Nielsen (D. R. P. Nr. 127 596) werden die als Rohstoffe für die Fäden dienenden

Oxyde erhaltenen Erden, alkalischen Erdmetalle oder der Elemente Zirkonium, Molybdän, Thorium, Wolfram, Uran, Titan, Vanadin, Niob und Tantal unter elektrolytischer und chemischer Einwirkung direct durch die Hitze des elektrischen Lichtbogens geschmolzen und zu Fäden ausgezogen. Aus den so gewonnenen Fäden werden dann die Glühkörper gefertigt. Um jedoch die lichtausstrahlende Oberfläche der aus glatten Fäden bestehenden Glühkörper zu vergrössern, werden die einzelnen Fäden im Netz mit einer pulverförmigen Schicht eines oder mehrerer der oben erwähnten Oxyde überzogen.

Glühkörper aus Asbest. Nach S. Saubermann (D. R. P. Nr. 125 998) wird Asbest in feine parallel gelagerte Fasern zertheilt, oder das Vermischen erfolgt im Reiss- und Mischwolf und in Verspinnkrempeln, so dass eine weitgehende Zerlegung des Gemenges in einzelne, feine Fasern erfolgt, worauf dieses Fasergemisch versponnen, verwebt und schliesslich verascht wird.

Zur Herstellung von Fäden für Glühkörper werden nach A. M. Plaissetty (D. R. P. Nr. 129 013) die Salze der seltenen Erden in wenig Wasser gelöst. Die Lösung kann so lange eingedampft werden, bis das gleiche oder ein geringeres Gewicht der angewendeten Salze erreicht ist. Man gewinnt auf diese Weise entweder als trockenes Salz oder als wasserfreies oder als basisches Salz eine geschmolzene Masse, zu der eine kleine Menge Alkohol tropfenweise hinzugefügt wird. Falls Nitrate der Erden angewendet werden, wird der Alkohol so lange zugesetzt, bis nitrose Dämpfe entweichen und die Erden später theilweise als Acetate vorhanden sind. Die nach dem Alkoholzusatz erhaltene sirupöse Masse wird mit möglichst geringen Mengen Bindemitteln, wie Gelatine, Collodium oder dergl. versetzt, worauf die erhaltene Masse in Fäden übergeführt wird. Vor dem Verweben der Fäden bringt man dieselben in ein Ammoniakbad, um die Salze in Oxyde überzuführen und die Fäden biegsamer zu machen.

Abbrennen und Härten von Glühstrümpfen. Nach G. Buhlmann (D. R. P. Nr. 130 960) wird der imprägnirte Glühstrumpf der Einwirkung einer Flammen- bez. Heissluftschicht ausgesetzt, die auf der Oberfläche eines der Gestalt des Glühkörpers entsprechenden Siebkörpers erzeugt wird. Dabei kann durch geeignete Mittel für die Herstellung eines gleichmässigen Gasdruckes im Siebkörper Sorge getragen sein.

Erhöhung der Leuchtkraft von Glühkörpern. Nach dem bekannten physikalischen Gesetz, nach welchem das Absorptionsvermögen für die verschiedenen Strahlen eines Körpers im umgekehrten Verhältniss zu seiner Masse steht, müsste man annehmen, dass analoge Verhältnisse auch bei den aus Metalloxyden, wie z. B. aus der bekannten Thor-Cermischung, hergestellten Glühkörpern gelten würden. Dies trifft jedoch nach H. Süssmann (D. R. P. Nr. 131 102) nur dann zu, wenn das Mischungsverhältniss von Thor und Cer, abweichend von dem bekannten Mengenverhältniss, verändert wird. Das Maximum der Licht-

wirkung wird nur dann erreicht, wenn die Masse des Glühkörpers ohne gleichzeitige Herabsetzung der lichtemittirenden Oberfläche verringert und dabei im Verhältniss zur Massenverringerung der Cergehalt vermehrt wird. Da nun mit der Massenverringerung bei Verwendung des gebräuchlichen Gewebes die einzelnen Fäden der Leuchtoxyde dünner werden und dadurch ein grosser Theil der lichtemittirenden Fläche verloren gehen würde, so ist diejenige Oberfläche, welche durch geringeren Umfang der einzelnen Fäden eingebüsst werden würde, durch Vermehrung der Maschenzahl des Glühkörpergewebes im Verhältniss zur Massenverringerung wieder zu gewinnen.

Herstellung haltbarer und leuchtkräftiger Glühkörper. Nach H. Helmecke (D. R. P. Nr. 127 263) wird der zum Imprägniren des reinen Glühstrumpfgewebes, besonders des Gewebes aus Ramiefaser, dienenden Tränkungsflüssigkeit ein Magnesiumsalz, zweckmässig schwefelsaures Magnesium, zugesetzt. Der Zusatz des Magnesiumsalzes muss in ganz bestimmten Mengenverhältnissen, und zwar etwa 0,3 bis 1 Proc. Magnesiumsulfat berechnet, auf das zum Lösen dienende Wasser erfolgen. Die so hergestellten Glühkörper sind äusserst elastisch und haltbar und durch hohe Lichtstärke und Lichtbeständigkeit ausgezeichnet.

Glühkörper mit Faltenmantel von P. Boujour (D. R. P. Nr. 133 099). — F. C. Schottmann (D. R. P. Nr. 134 351) wendet die Glühstrümpfe um, damit die glatte Seite nach innen gekehrt ist. — Abbrennvorrichtung für Glühstrümpfe von A. P. Compin (D. R. P. Nr. 133 451).

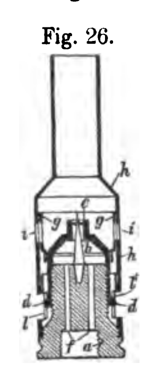
Mikroskopische Glühkörperuntersuchungen von C. Killing (J. Gasbel. 1902, 461 u. 658) ergaben, dass der Baumwollfaden aus etwa 270 Einzelfasern besteht, während der Ramiefaden nur etwa 90 Einzelfasern zählt, dafür ist aber der durchschnittliche Querschnitt bei den Ramiefasern viel grösser als bei Baumwolle. Auch wenn die getränkten Netze verascht sind, beobachtet man bei Glühkörpern aus Ramie zwar nur $^1/_3$ der Anzahl der Fasern, welche man bei den aus Baumwolle hervorgegangenen Glühkörpern zählt, jede einzelne Ramie-Aschefaser hat aber fast den dreifachen Querschnitt im Vergleich mit der Baumwoll-Aschefaser. Daraus folgt, dass die dickere Ramie-Aschefaser in der Bunsenflamme genau wie ein dickerer Platindraht weniger leicht schmilzt oder sintert als die dünnere Baumwoll-Aschefaser. Ramie-Glühkörper bekommen bekanntlich während des Brennens nicht so leicht eine Taille als die Baumwollkörper. In dem Maasse nun, als der aus Baumwolle hervorgegangene Glühkörper in seinen Einzelfasern und damit auch in seinem Gesammtaschefaden mehr sintert, fällt auch seine Leuchtkraft mehr als bei Ramie. Es gibt demnach offenbar Beziehungen zwischen Faserdicke und Feuer- und Leuchtkraft-Beständigkeit der Glühkörper.

Stellbare Düse für Glühlichtbrenner von W. A. Weber (D. R. P. Nr. 124 999), — Dikema (D. R. P. Nr. 129 582), — G. Gal-

kin (D. R. P. Nr. 127 400), — H. Frye (D. R. P. Nr. 128 247), — F. Krieger (D. R. P. Nr. 126 834), — A. Bergmann (D. R. P. Nr. 127 270), — C. O. Lange (D. R. P. Nr. 131 057), — W. Bruno (D. R. P. Nr. 127 861), — Wallmann & Cp. (D. R. P. Nr. 128 131), — H. Rostin (D. R. P. Nr. 127 151), — O. Kern (D. R. P. Nr. 131 749).

Zur Regelung der Gas- und Luftzufuhr bei Bunsenbrennern ist nach R. Beese (D. R. P. Nr. 125 365) der auf die Zuleitung aufzuschraubende Körper *a* (Fig. 26) von den Kanälen *f* durchzogen und trägt in der Mitte die Nadel *b*, gegen welche die mit Innengewinde auf dem Aussengewinde des Körpers *a* drehbare Düse *c* durch Drehen an dem geriffelten Rande *d* verstellt werden kann. Die die Düse central verschliessende Scheibe *e* bewegt sich dann mit ihrer feinen Ausströmungsöffnung auf und nieder, so dass die Nadel den Querschnitt dieser Oeffnung mehr oder weniger frei gibt. Mit der Düse *c* ist der in das Bunsenrohr *h* passende Ringschieber *g* fest verbunden, der mit gleichen Oeffnungen wie die Luftzuführungen *i* des Bunsenrohres versehen ist. Dreht man also die Düse zum Erweitern oder Verengern der Gasausströmung, so dreht sich gleichzeitig der Ringschieber und erweitert oder verengt die Luftzuführöffnungen. Durch die Anordnung feiner Gewindegänge zwischen der drehbaren Düse *c* und dem Körper *a* und die Anwendung einer spitzconischen Nadel *b* ist es leicht zu erreichen, dass die Oeffnungen *i* für die Luftzuführung wiederholt das Maximum und Minimum des Durchlasses freigeben, während die Gasdüse sich nur um ein Geringes erweitert oder verengt hat.

Fig. 26.



Gasglühlichtbrenner mit federndem Brennerkopf von G. Galkin (D. R. P. Nr. 127 365). — Stossfangvorrichtung von H. Blaasch (D. R. P. Nr. 128 334), — H. Schneider (D. R. P. Nr. 134 257).

Gasglühlichtbrenner mit erweitertem und erhöhtem Brennerkopf von G. Ihle (D. R. P. Nr. 131 056). Im Brennerkopf ist ein nach innen eingedrücktes Drahtnetz angeordnet, um an der oberen Brennermündung das ausströmende Gasluftgemisch zusammenzuhalten und die gebildete Flamme möglichst in die Länge zu ziehen.

Gelochter Lampencylinder für Gasglühlicht von P. Schrödter (D. R. P. Nr. 134 717). — Cylinderaufsatz für Gasglühlichtlampen von H. Friedländer (D. R. P. Nr. 129 580). — Glühlichtlampe, deren Mischrohr als Cylindergallerie ausgebildet ist, von Arlt & Fricke (D. R. P. Nr. 133 415). — Gasglühlichtbrenner von J. Hirschhorn (D. R. P. Nr. 125 654).

Gasglühlichtlampe. Nach K. Gossweiler (D. R. P. Nr. 134 256) wird das der Brennerdüse entströmende Gas durch die freie Atmosphäre der Verbrennungsstelle zugeführt und unterhalb der letzteren mittels einer in der Höhe verstellbaren tellerförmigen Scheibe gesammelt.

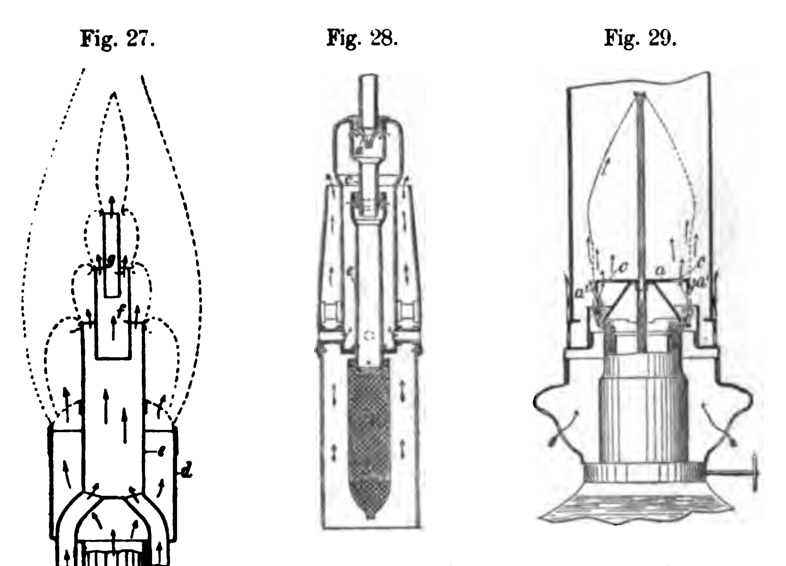
Gasglühlichtbrenner von A. C. Humphreys (D. R. P. Nr. 125 670), — A. Blumenthal (D. R. P. Nr. 126 089), — J. Hardt (D. R. P. Nr. 131 976).

Bunsenbrenner für Beleuchtungs- und Heizzwecke. Nach K. Zehnpfund (D. R. P. Nr. 130 350) besteht das durch den Brennerkopf *d* (Fig. 27) geführte Luftzuführungsrohr aus oben und unten offenen, mit Zwischenraum in einander gesteckten und in verschiedener Höhe endigenden Rohrabschnitten *e*, *f*, *g*, so dass innerhalb der Heizflamme eine der Zahl der Rohrabschnitte entsprechende Anzahl über einander liegender Flammenzonen gebildet werden.

Gasglühlicht mit hängendem Glühstrumpf von R. Mannesmann (D. R. P. Nr. 122 657 u. 129 039); nach dem ferneren D. R. P. Nr. 130 351 wird die vorgewärmte Mischluft durch zwei oder mehrere Injectoren *a*, *c* (Fig. 28) in das Mischrohr *e* des Bunsenbrenners eingeführt. Die Luftansaugung am ersten Injector *a* ist derart beschränkt oder der Injector derart bemessen, dass mit steigender Erwärmung der angesaugten Luft der zweite Injector *c* oder die folgenden Injectoren zur Wirkung kommen (vgl. J. Gasbel. 1902, 226).

Zuführung von Gas zu Beleuchtungskörpern unter Anwendung von Schöpfvorrichtungen, welche das Gas in Druckgasbehälter hineinpressen, nach Selas (D. R. P. Nr. 128 595 u. 128 597).

Fig. 27. Fig. 28. Fig. 29.



Acetylengasbrenner von H. E. Shaffer (D. R. P. Nr. 133 706).

Glühlichtbrenner für flüssige Brennstoffe von E. Henninger (D. R. P. Nr. 131 410) weist eine, die untere Glühstrumpföffnung abschliessende Brandscheibe *a* (Fig. 29) auf, welche mit

Löchern *c* und einer Verkragung $a^1$ versehen ist, um die von unten gegen die Brandscheibe ansteigenden Brennstoffdämpfe zu zwingen, theils innen, theils aussen den Glühstrumpf zu bestreichen. — Glühlichtbrenner, bei dem der Glühkörper von den Brennstoffdämpfen sowohl von innen wie von aussen bespült wird, desselben (D. R. P. Nr. 132 540).

Erdölglühlichtbrenner von A. Böhm (D. R. P. Nr. 128 520), — J. Luckhardt (D. R. P. Nr. 125 327), — R. Adam (D. R. P. Nr. 129 680), — F. Richter (D. R. P. Nr. 125 211), — A. Kornfeld (D. R. P. Nr. 125 212), — A. Hayes (D. R. P. Nr. 128 248), — F. Dow (D. R. P. Nr. 128 469), — M. Bramson (D. R. P. Nr. 130 486 u. 130 487), — A. Kitson (D. R. P. Nr. 124 438), — L. C. Nielsen (D. R. P. Nr. 130 387), — K. Zehnpfund (D. R. P. Nr. 124 439), — F. E. Main (D. R. P. Nr. 124 440), — Marquand (D. R. P. Nr. 132 888), — R. Adam (D. R. P. Nr. 130 781).

An dem Spiritusglühlichtbrenner ohne centrale Brandscheibe von K. Lehmann (D. R. P. Nr. 130 153) ist eine mit Luftlöchern *d* (Fig. 30) versehene, über den inneren Dochtrand hinwegragende Kappe *a* angeordnet, welche die Flamme bei *b* stark einschnürt.

Vergaser über Spiritusglühlampen von O. Helfft (D. R. P. Nr. 130 822). — Spiritusglühlicht von K. Zehnpfund (D. R. P. Nr. 133 141), — R. E. Walter (D. R. P. Nr. 126 451), — Hartmann & Cp. (D. R. P. Nr. 133 733).

Fig. 31.

Fig. 30.

Glühlichtdampflampe von L. Denayrouze (D. R. P. Nr. 134 255). — Regelung der Brennstoffdampf- und Luftzufuhr bei Glühlichtdochtbrennern von M. Reinhold (D. R. P. Nr. 126 049).

Bunsenbrenner für flüssige Brennstoffe von H. Lux (D. R. P. Nr. 132 203) weist eine durch Dochte *F* (Fig. 31) gespeiste Vergasungskammer *K* unterhalb des Brenners *B* auf. Eigenthümlich ist die Anordnung eines gekrümmten Mischrohres *M* mit sich durchdringenden oder an einander vorüberführenden Windungen, in welches seitlich die Dampfdüse *D* abbläst, und das so gelagert ist, dass ein Stück seiner Wandung *L* die Decke der Vergasungskammer bildet. Ein beson-

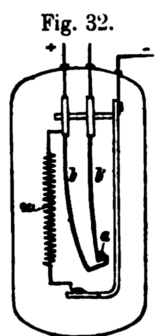
derer Vortheil dieser Mischrohrform ist die Möglichkeit, den Vergaser *K* recht nahe an den Brenner zu rücken.

Theorie des Gasglühlichtes. Nach A. H. White und A. F. Traver (J. Chemical 1902, 1012) hängt beim einzelnen Strumpf die Leuchtkraft von der Temperatur ab, bei verschiedenen Glühkörpern ist die Leuchtkraft mehr von der chemischen Zusammensetzung der Strümpfe als von der Temperatur abhängig; der Strumpf mit der höchsten Temperatur hat nicht nothwendig die höchste Leuchtkraft. Ein mechanisches Gemisch von Thorium- und Ceriumoxyd nimmt in der Flamme allmählich höhere Temperatur und Leuchtkraft an, bis es einem aus den gemischten Nitraten hergestellten Oxydgemisch gleichkommt, aber die Temperatur bleibt niedriger als die, welche reines Thoriumoxyd in der gleichen Flamme annehmen würde. Hieraus ist zu schliessen, dass die besondere Leuchtkraft des Auerstrumpfes auf dem Vorhandensein einer festen Lösung von Ceroxyd in Thoroxyd beruht, und dass diese Substanz fähig ist, die Wärme der Flamme in ökonomischerer Weise in Licht zu verwandeln als ein schwarzer Körper.

Das mechanische Aequivalent der Lichteinheit (Hefnerl.) ist nach K. Aengström (Physik. Zft. 1902, 257) secundlich 8 Erg.

**Elektrische Beleuchtung.** Ausschalten des Heizkörpers bei elektrischen Glühlampen mit Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse nach W. Nernst und H. N. Potter (D. R. P. Nr. 128 365) wird der aus zwei Breguet'schen Federn *b*, *b'* (Fig. 32) bestehende Schalter von dem vom Strom durchflossenen Widerstand *w* erwärmt, wobei ein Wärmegefälle auftritt, so dass die dem Widerstand zunächst liegende Feder *b* stärker erhitzt wird als die entferntere Feder *b'*. Die Feder *b* biegt sich daher stärker und es tritt in Folge dessen bei *a* ein Ausschalten des Heizstromes ein. Die Lampe kann somit unmittelbar nach dem Erlöschen wieder zum Glühen gebracht werden, da nach dem Aufhören des Glühkörperstromes das Wärmegefälle fast augenblicklich verschwindet.

Fig. 32.




Heizkörper für Nernstlampen der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 130 124) besteht aus einer lediglich von der Zuleitung getragenen und in freier Luft glühenden Spirale, welche den Glühkörper umgibt, wodurch ein gleichmässiges Lichtfeld erzielt wird. — Fassung von Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse von B. M. Drake (D. R. P. Nr. 129 896).

Mehrfachglühlampe mit Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse von A. J. Wurts (D. R. P. Nr. 129 490). Beim Angehen des Hauptbrenners wird ausser dem Erhitzerstromkreis auch der Stromkreis

des Ersatzbrenners unterbrochen, so dass nur der Stromkreis des Hauptbrenners eingeschaltet bleibt. Findet jedoch in Folge Beschädigung des Hauptbrenners eine Unterbrechung seines Stromkreises statt, so bleibt der Ersatzbrenner eingeschaltet und tritt in Wirksamkeit. Soll die Benutzungsfolge der Glühkörper eine bestimmte sein, so kann auch die Anordnung getroffen werden, dass der Stromkreis nur eines Glühkörpers ausschaltbar ist, so dass dieser Glühkörper dauernd den Ersatzbrenner bildet.

Herstellung von Magnesiaröhrchen mit einem Kohleüberzug für elektrische Glühlampen von F. de Marc (D. R. P. Nr. 128 676). Die aus Magnesia, Kohle und Theer unter Druck hergestellten Fäden werden, geglüht oder nicht, durch den elektrischen Strom in verdünnter atmosphärischer Luft, in Kohlensäure oder in einem Gas, welches Sauerstoff zu liefern vermag, in dem Recipienten einer Luftpumpe zum Glühen gebracht, um den Kohlenstoff von aussen nach innen zu verbrennen. Hierauf werden dann die so erhaltenen Magnesiaröhrchen in glühendem Zustande in Kohlenwasserstoffgas gebracht, um sie mit einer leitenden Kohlenschicht zu überziehen.

Glühkörper für elektrische Glühlampen von A. Just (D. R. P. Nr. 128 925) besteht aus einer Mischung von Zirkonium als Leiter erster Klasse mit Zirkoniumoxyd als Leiter zweiter Klasse ohne Zusatz anderer Metalle oder Oxyde.

Glühkörper von hohem, durch Temperaturzunahme nicht wesentlich beeinflussbarem Widerstand werden nach A. Just (D. R. P. Nr. 120 875 u. 132 713) dadurch erhalten, dass der aus Leitern erster Klasse, z. B. Kohlenstoff, Bor oder Silicium bestehenden Grundmasse, an Stelle der bisher verwendeten Oxyde oder Salze, Borstickstoff oder Siliciumstickstoff beigemischt wird. Die Masse wird nach Zusatz eines Bindemittels (Steinkohlentheer) geformt und in Kohlenpulver eingebettet unter Luftabschluss gebrannt. — Die gebrannten Glühkörper werden im Vacuum einem so hoch gespannten Strome unterworfen, dass eine theilweise elektrolytische Spaltung des Borstickstoffes bez. Siliciumstickstoffes eintritt und hierdurch das genau einzuhaltende Verhältniss zwischen Leiter erster Ordnung und Borstickstoff oder Siliciumstickstoff hergestellt wird.

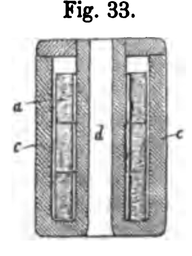
Herstellung von elektrischen Leucht- und Heizkörpern aus Leitern zweiter Klasse. Nach W. Böhm (D. R. P. Nr. 123 150, 124 910 u. 126 314) sollen die ganzen Glühkörper aus Leitern zweiter Klasse dadurch besonders fest und hitzebeständig gemacht werden, dass sie in einem elektrischen Flammenbogen oder einer gleichwerthigen Hitzequelle stark gesintert bez. geschmolzen werden.

Glühkörper mit einem Mantel aus seltenen Erden für elektrische Glühlampen. Nach A. Blondel (D. R. P. Nr. 129 488) besteht der leitende Kern des Glühkörpers aus reinem Bor oder Silicium oder deren Carbiden mit Kohle. Für die Anbringung des

Mantels aus seltenen Erden kann man dem Kern zu Folge eines hohen specifischen Widerstandes geeignete Abmessungen geben.

Herstellung von Carbidfäden aus Kohlefäden, die mit Metallsalzen getränkt sind. Nach W. L. Völker (D. R. P. Nr. 130 709 u. 130 710) wird der mit der Salzlösung des bez. der die metallische Base des Carbids bildenden Metalle getränkte Faden aufgespult und dann getrocknet, worauf die Spule *a* (Fig. 33) zusammen mit fein gemahlener Kohle und dem entsprechenden Carbid in einem verschlossenen Tiegel *c* bis zu einer die Salze in Oxyde umwandelnden Temperatur erhitzt wird. Darauf wird der verkohlte Faden durch einen elektrischen Lichtbogen geführt, in den Dämpfe der genannten Metalle, Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe, eingeführt werden. Der Tiegel *c* besitzt einen hohlen Kern *d*, durch welchen die Heizgase zur Erhitzung der auf ihn aufgesetzten Spule *a* frei hindurchtreten können.

Fig. 33.




Zur Herstellung von Heizkörpern für Nernstlampen wird nach A. J. Wurts (D. R. P. Nr. 133 260) der Heizdraht auf einen später zu entfernenden Kern aufgebracht und alsdann mit einem Teig bekleidet, der beim Erhitzen erhärtet und den Träger des Heizdrahtes bildet.

Leuchtkörper für elektrisches Glühlicht werden nach E. Sander (D. R. P. Nr. 133 701) aus Wasserstoffverbindungen der Metalle der seltenen Erden bez. der Erdalkalimetalle mit oder ohne Zusatz von Metallen oder Metallcarbiden hergestellt. Die plastische Masse, aus welcher der Leuchtkörper hergestellt werden soll, wird hierzu in die Gebrauchsform gebracht, vorsichtig getrocknet, in einem Recipienten an Hilfselektroden befestigt und im Vacuum mittels elektrischer Ströme angeregt bez. gesintert. Die Herstellung des Leuchtkörpers kann auch in der Weise geschehen, dass die betreffende Masse fein zerrieben, wenn erforderlich, mit einem kohlehaltigen Bindemittel vermischt und dann zu Fäden geformt wird. Diese werden gegebenenfalls bis zu etwa 300° erhitzt und darauf durch elektrische Ströme erst im Vacuum, dann im Wasserstoff bez. in einer kohlenwasserstoffhaltigen Wasserstoffatmosphäre bis zur Sinterung geglüht.

Bogenlampenelektroden aus Carbid werden nach Keyzer (D. R. P. Nr. 133 220) mit einer schützenden Hülle aus Metall umgeben, dessen Schmelzpunkt unter 1050° liegt.

Das Verfahren zur Umwandlung drahtförmiger Leuchtkörper aus Kohle in solche aus Osmium bez. Ruthenium von F. Blau (D. R. P. Nr. 132 428) besteht darin, dass die dünnen Kohlendrähte (Glühlampenkohlen) bei Abwesenheit fremder reducirender Gase auf Kosten des Sauerstoffes der Tetroxyde obiger Platinmetalle verbrannt werden, wobei der Kohlendraht sich in einen Metalldraht umwandelt.

Spiral- oder wellenförmige Leuchtfäden aus Osmiumdrähten nach Auer von Welsbach (D. R. P. Nr. 122 910 u. 134 665). Durch die Wellen oder Spiralen des Leuchtfadens ist ein den Innenraum der Windungen oder Wellungen nicht ausfüllender, letztere nur in je einem Punkte berührender, äusserst feiner, mit den Leuchtfäden nicht mitglühender Faden aus einem völlig feuerbeständigen Oxyde gezogen, der die Leuchtfäden stützt und verstärkt und eine Lösung oder Veränderung der Form des fertigen Leuchtfadens hintanhält.

Tragstütze für Osmiumglühfäden nach Oesterreichische Gasglühlicht- und Elektricitäts-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 128 151). Die Tragstützen sind aus einem gesinterten, innigen Gemisch feuerfester Oxyde, wie Thoroxyd, Magnesia, an Stelle welch' letzterer eine der seltenen Erden oder Zirkonoxyd treten kann, hergestellt, um das Anfritten oder die chemische Einwirkung von Osmiumfaden und Tragstütze zu verhüten.

Anwärmen elektrolytischer Glühkörper bez. Nernstlampen von Ch. Borel (D. R. P. Nr. 130 657), — Rabinowicz (D. R. P. Nr. 130 727), — J. Girlot (D. R. P. Nr. 130 947), — R. Fleischer (D. R. P. Nr. 128 267), — J. Knecht (D. R. P. Nr. 133 222), — R. Krayn (D. R. P. Nr. 127 417), — E. Schattner (D. R. P. Nr. 127 494), — A. J. Wurts (D. R. P. Nr. 128 048).

Untersuchungen über die Nernstlampe von Wedding (Elektrotechn. 1902, 620) ergaben einen specifischen Wattverbrauch von im Mittel 1,45 für eine Lampe mit klarer Glaskugel und 1,7 für eine solche mit mattirter Glaskugel. Die Lichtstärke ist hierbei bei der hängenden Lampe in horizontaler Richtung senkreckt zur Achse des Leuchtkörpers gemessen. Eine Untersuchung der Lampe Modell A (für 220 Volt und 100 Watt) liefert ohne Glaskugel einen specifischen Verbrauch von 1,11 bis 1,43 Watt pro HK.

Osmiumlampe. Nach H. Remané (J. Gasbel. 1902, 864) ist der Osmiumfaden viel widerstandsfähiger gegen Spannungsschwankungen als alle anderen Glühkörper. Das Osmium besitzt eine gute Leitungsfähigkeit des elektrischen Stromes, weshalb es schwierig ist, Lampen von der hohen Spannung der Kohlenfadenlampen herzustellen. Es müssen daher in Gleichstromanlagen mehrere Lampen in Serie geschaltet werden, während dies bei Wechselstromanlagen nicht erforderlich ist, da bekanntlich Wechselstrom fast ohne Verlust auf beliebige Spannung transformirt werden kann. Die Osmiumlampen können derzeit bis zu Spannungen von 60 Volt hergestellt werden, doch ist zunächst die Fabrikation von Lampen geringerer Spannung technisch vollkommen ausgebildet worden und es werden daher hauptsächlich Lampen für 33 bis 44 Volt hergestellt, die in Gleichstromanlagen hinter einander geschaltet werden. In Anlagen mit Wechselstrom kann durch Anbringung gewöhnlicher oder einspuliger Transformatoren die Umschaltung der Beleuchtungskörper überhaupt wegfallen, da man in diesem Falle gleich den Strom auf die Lampenspannung heruntertransformirt. Der Energie-

verbrauch der Osmiumlampe ist bedeutend geringer als der der Kohlenfadenlampe, er beträgt für 1 Normalkerze 1,5 Watt. Man kann 27 Osmiumlampen von 16 Kerzen, also rund 430 Normalkerzen gegen 215 Normalkerzen bei Kohlenfadenlampen, mittels einer Pferdekraft speisen.

Die Osmiumlampe gibt nach R. Gabriel (Z. Elektr. Wien 1902, 65) 2,3mal so viel Licht als Kohlenlampen.

Osmiumlampe. Nach Angabe der Deutschen Gasglühlicht-Gesellschaft sollten die Osmiumlampen erst auf den Markt kommen, wenn genügend grosser Vorrath davon vorhanden wäre. Die Lampen sollten auf Spannungen von 25 V. eingerichtet werden. Seitdem aber die Elektricitätscentralen verschiedener grosser Städte dazu übergegangen sind, ihre Netzspannungen von 110 auf 120 V. zu bringen, erwies es sich als wünschenswerth, Lampen für höhere Spannungen zu fabriciren, deren Herstellung einstweilen noch Schwierigkeiten macht. (Oest. Z. Elektrotechnik 1902, 199.)

Flammbogenlicht bespricht W. Wedding (J. Gasbel. 1902, 444). Die beiden Hauptvortheile, die Beimengungen zu der gewöhnlichen Lichtbogenkohle mit sich bringen, sind einmal die bedeutend höhere Lichtausbeute bei derselben aufgewendeten Energiemenge, dann der Umstand, dass man es in der Hand hat, die Lichttöne zu variiren. Lichtkohlen mit Beimengungen werden in zwei verschiedenen Anordnungen in der Praxis gebraucht: einmal in der Anordnung, wie sie der Bremerlampe eigen ist, bei der die Kohlen fast parallel neben einander stehen und durch einen Reflektor am unteren Ende zusammengehalten werden, dessen weisse Farbe durch den Niederschlag der weissen Schlackentheile sich ständig erneuert, und dann in der Anordnung über einander, wie man sie bisher gewöhnt war. Es empfiehlt sich, mit dem Zusatz nicht höher zu gehen als 15 Proc., da ein höherer Zusatz auch eine grössere Schlackenbildung im Gefolge hat und mithin die Ruhe des Lichtes mehr beeinträchtigt würde, als die Abnahme des specifischen Verbrauches Vortheile bringen könnte. Von den für die Zusätze gebräuchlichen Stoffen liefert ein Zusatz von

| | |
|---|---|
| Calcium | gelbes Licht, |
| Strontium | rothes Licht und |
| Baryum | schmutzig-weisses Licht. |

Während bisher die Wechselstromlampe etwa den doppelten specifischen Verbrauch aufwies als die Gleichstromlampe, fand Wedding bei derselben Lampe mit Kohlen mit einem Zusatz von 7 Proc. bei Wechselstrom einen specifischen Verbrauch von 0,235 Watt für eine Kerze gegenüber einem Verbrauche von 0,24 Watt für eine Kerze bei Gleichstrom. Strom und Spannung waren bei beiden Messungen gleich. Es steht also die Wechselstromlampe der Gleichstromlampe vollständig ebenbürtig gegenüber, wenn man die Kohlen mit Zusätzen versieht und sie ähnlich wie bei der Bremerlampe anordnet.

Kosten der Beleuchtung (vgl. J. 1889, 500; 1896, 68). O. Lummer (Elektrotechn. 1902, 4. Sept.) gibt folgende Tabelle:

| Lichtart | Materialpreis Mk. | Für 1 HK räumliche Lichtstärke und Stunde | |
|---|---|---|---|
| | | Verbrauch | Kosten |
| Gasglühlicht . . . . . . . . | 1000 l = 0,13 | 2 l | 0,026 Pfg. |
| Petroleumglühlicht . . . . . | 1000 g = 0,23 | 1,3 g | 0,03 „ |
| Bremerlicht . . . . . . . . | 1000 Wst. = 0,50 | 4—6 Wst. | 0,02—0,03 |
| Bogenlicht ohne Glocke . . . . | 1000 „ = 0,50 | 1,0 „ | 0,05 „ |
| Acetylenglühlicht . . . . . . | 1000 l = 1,50 | 0,4 l | 0,06 „ |
| Petroleum . . . . . . . . . | 1000 g = 0,23 | 3,0 g | 0,07 „ |
| Spiritusglühlicht . . . . . . | 1000 g = 0,35 | 2,5 g | 0,09 „ |
| Bogenlicht mit Glocke . . . . | 1000 Wst. = 0,50 | 1,4 Wst. | 0,07 „ |
| Nernstlampe . . . . . . . . | 1000 „ = 0,50 | 2,0 „ | 0,10 „ |
| Glühlampe, gew. . . . . . . . | 1000 „ = 0,50 | 2,84 Wst. | 0,14—0,20 |
| Acetylenlicht . . . . . . . . | 1000 l = 1,50 | 1,0 l | 0,15 „ |
| Gaslicht, Rundbrenner . . . . | 1000 l = 0,13 | 10,0 l | 0,13 „ |
| „ Schnittbrenner . . . | 1000 l = 0,13 | 17,0 l | 0,21 „ |

Dagegen behauptet N. Caro (Z. Calciumcarbid 1902):

| | | | |
|---|---|---|---|
| Acetylenglühlicht (Handapparat) . | 1000 l = 1,00 | 0,3 l | 0,03 Pfg. |
| Acetylenglühlicht (städt. Centrale) | 1000 l = 1,50 | 0,3 l | 0,045 „ |
| Acetylenlicht (Handapparat) . . | 1000 l = 1,00 | 0,7 l | 0,07 „ |
| Acetylenlicht (städt. Centrale) . . | 1000 l = 1,50 | 0,7 l | 0,105 „ |
| Spiritusglühlicht . . . . . . | 1000 g = 0,25 | 2,5 g | 0,07 „ |

Ferner J. Gasbel. 1902:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Gasglühlicht (grosse Städte) . . | 1000 l = 0,13 | 1,7 l | 0,022 Pfg. |
| Gasglühlicht (kleine Städte) . . | 1000 l = 0,18 | 1,7 l | 0,031 „ |
| Starklichtbrenner . . . . . . | 1000 l = 0,16 | 1,5 l | 0,024 „ |
| Lukaslampe . . . . . . . . | 1000 l = 0,16 | 1,1 l | 0,018 „ |
| Selaslicht . . . . . . . . . | 1000 l = 0,16 | 0,9 l | 0,015 „ |
| Millenniumlicht . . . . . . . | 1000 l = 0,16 | 0,8 l | 0,013 „ |

## Wassergas.

Die Wassergasanlage in Nürnberg nach Dellwik-Fleischer war nach J. Haymann (J. Gasbel. 1902, 437) vom 1. Januar bis 11. März 1901 57 Tage und vom 1. November bis 31. December 42 Tage, somit 99 Tage in Betrieb. Erzeugt wurden 426 991 cbm Wassergas. Der Verbrauch an Benzol für 1 cbm Wassergas betrug anfangs 99,3 g, dann 83,6 g. Der Preis des Benzols stellte sich auf 25,88 Mk. Die Ausbeute an Wassergas betrug 1,52 cbm für 1 k Koks oder 1,73 cbm für 1 k Kohlenstoff. Die Analysen ergaben folgende Durchschnittszahlen:

| | |
|---|---|
| Wasserstoff . . . . . | 50,8 Proc. |
| Kohlenoxyd . . . . . | 37,4 „ |
| Methan . . . . . . | 0,8 „ |
| Kohlensäure . . . . . | 5,2 „ |
| Stickstoff . . . . . . | 5,2 „ |
| Sauerstoff . . . . . . | 0,6 „ |

Die Untersuchungen des zum Verbrauch abgegebenen Leuchtmischgases ergaben folgende Durchschnittswerthe:

| | |
|---|---|
| Wasserstoff . . . . . | 51,7 Proc. |
| Methan . . . . . . | 29,0 „ |
| Kohlenoxyd . . . . . | 9,9 „ |
| Olefine und Benzol . . . | 4,1 „ |
| Kohlensäure . . . . . | 2,5 „ |
| Stickstoff . . . . . . | 2,2 „ |
| Sauerstoff . . . . . . | 0,6 „ |

Die Leuchtkraft betrug 16,6 HK, das spec. Gewicht 0,462. Das durchschnittliche Mischungsverhältniss war 92 Proc. Steinkohlengas und 8 Proc. Wassergas. Der Apparat war sieben Monate ausser Betrieb, am 1. November wurde der Generator angeheizt und nach $1^3/_4$ Stunden konnte man die Stunde 600 cbm Wassergas erzeugen. Hierzu bedarf es bei der Steinkohlengaserzeugung mindestens des Betriebes von 48 Retorten. Es ist daraus zu erkennen, welche Ersparniss an Zeit, Unterfeuerung und Arbeitslohn sich bei dem Betrieb der Wassergasanlagen ergibt, wenn es gilt, schnell und viel Gas zu produciren. — Je nach der Menge Dampf, die man (gleiche Dampfspannung im Kessel vorausgesetzt) in den Generator treten lässt, hat man es in der Hand, viel oder wenig Gas zu machen. Bei einer Spannung im Generator von 400 bis 450 mm erzeugt man bei einer Spannung im Dampfkessel von 7 Atm. 600 cbm Wassergas in der Stunde. Will man weniger, 200, 300 oder 400 cbm erzeugen, verringert man die Spannung im Generator. Selbstverständlich ist dann der Verbrauch an Koks für 1 cbm Gas ein grösserer. Häufige Unterbrechungen des Betriebes erhöhen die Betriebskosten.

Ueber Wassergas machte Messerschmidt (Z. angew. 1902, 577) — bekannte — Mittheilungen (J. 1887, 157).

Wassergasanlagen. Gerdes stellt verschiedene Betriebsergebnisse zusammen. Nach Hipper über die Wassergasanlage in Bremen (Humphreys)[1]), welche eine Leistungsfähigkeit von 17000 cbm in 24 Stunden hat, wurden daselbst bei einer täglichen Betriebsdauer von 8 bis 9 Stunden für 1000 cbm carburirtes Wassergas im Generator 500 k und unter dem Dampfkessel 120 k Koks verbraucht, d. h. es wurden mit 1 k Koks im Generator 2 cbm und mit 1 k Koks überhaupt 1,61 cbm carburirtes Wassergas gemacht. — In Posen, wo eine Anlage für 12500 cbm Tagesleistung besteht, wurden während einer längeren Betriebsdauer durchschnittlich für 1000 cbm 570 k Koks im Generator gebraucht, also etwa 1,75 cbm carburirtes Wassergas mit 1 k Koks hergestellt, wobei der Verbrauch unter dem Dampfkessel nicht festgestellt werden konnte. — In Genf wurden im Monat August für 1000 cbm Gas im Generator 510 k Koks verbraucht, also mit 1 k etwa 1,95 cbm

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 219 (Braunschweig 1901).

Gas gemacht. Der untere Heizwerth betrug 4700 w bei einem Oelverbrauch von 345 k für 1000 cbm fertiges Gas. — Nach den Erfahrungen in deutschen Wassergasanlagen gebraucht man für 1 HK in 1000 cbm carburirtem Gase 23 bis 24 k schweres Hallenser Oel vom spec. Gewicht von 0,89 bis 0,92, während man von Petroleumrückständen je nach Herkunft nur 15 bis 19 k benöthigt. Das Hallenser Oel kostet jetzt 8 Mk. für 100 k frei Waggon an der Erzeugungsstelle. Da aus dem Oel etwa 25 Proc. Theer gewonnen werden, welcher frei Gasanstalt mit 3 Mk. für 100 k zurückvergütet wird, so würde das wirklich verbrauchte Oel 7,25 Mk. kosten, zu welchem Betrage noch die Fracht hinzuzuschlagen ist. — In den Gasanstalten zu Posen und Genf wurde auch reines Wassergas in den Apparaten von Humphreys & Glasgow hergestellt, und es wurden aus 1 k Koks im Generator über 2 cbm Wassergas erzielt. — In Posen und Genf wurden auch Versuche angestellt, die Steinkohle direct zu vergasen. Die Verwendung von Kohle allein ist kaum möglich, weil der Generator sich zu sehr abkühlt und man zu viel Kohlensäure bekommt. Indess ist es gelungen, eine Beimischung von 40 bis 50 Proc. zum Koks anstandslos durchzuführen. Das so hergestellte nicht carburirte Wassergas hat einen Heizwerth von etwa 3000 w. Zwar ist die Ausbeute bei gleichem Gewicht aus der Kohle nicht so gross als aus Koks, indess wird, was an Quantität weniger erzeugt wird, durch die Qualität aufgewogen, und man kann sagen, dass die Wärmemenge, welche bei der Herstellung von Wassergas aus Kohle mit Koks bez. aus Koks allein in Gasform übergeführt wird, annähernd dieselbe ist. — Ueber Anlagen für benzolcarburirtes Wassergas nach dem System Dellwik sind nur wenige Betriebsberichte veröffentlicht worden. Die Wassergasanlage in Erfurt ergab, dass man durchschnittlich bei etwa 12stündigem Tagesbetriebe aus 1 k Koks 1,05 cbm Wassergas herstellte und dass während eines 24stündigen Probebetriebes mit Einschluss des Dampfkessels 1,4 cbm Gas für 1 k Koks gewonnen wurden. Es wurden also für 1000 cbm Wassergas im ersteren Falle 952 k und im letzteren Falle 714 k Koks aufgewendet. — In Plauen im Voigtl. wurden aus 3044 hl Koks 84 320 cbm Wassergas erzeugt. Nimmt man 1 hl trockenen Koks mit 40 k an, so wurde für 1 cbm Wassergas 1,44 k Koks verwendet, d. h. auf 1 k Koks kommen etwa 0,7 cbm Wassergas.[1]) — In Pforzheim hatte man sehr viele

1) Gelegentlich der Gas- und Wasserfachmänner-Versammlung in Dresden wurde von einigen Gasanstaltsdirigenten darauf hingewiesen, dass die Gasanlage in Plauen auf polizeiliche Veranlassung während der Nachtstunden ausser Betrieb gesetzt werden musste, weil dieselbe ruhestörendes Geräusch machte. Nach den Angaben der Vertreter des Dellwik-Systems war in den Abgasen während der Aufblasperiode kein oder fast kein Kohlenoxyd, sondern nur Kohlensäure enthalten. Das Geräusch, welches im Schornstein entstand, wurde aber damit erklärt, dass dies von Explosionen der entweichenden Gase während der Aufblasperiode herrühre, eine Auffassung, welche der vorgenannten Behauptung direct widerspricht, denn wenn nur Kohlensäure in den Ausblasegasen enthalten ist, so kann eben kein Gas mehr darin verbrennen bez. explodiren.

Unannehmlichkeiten mit den Gasmotoren, nachdem man dem Steinkohlengase einen bestimmten Procentsatz Wassergas beigemischt hatte. Es ist dies ganz selbstverständlich, weil das benzolcarburirte Wassergas nicht annähernd den Heizwerth hat wie das Steinkohlengas; es muss also ein Mischgas, bestehend aus Steinkohlengas und benzolcarburirtem Wassergas stets weniger Heizkraft ergeben als das Steinkohlengas an sich allein, besonders aber, wenn man noch mit Benzol spart und nur etwa 60 bis 70 g auf 1 cbm Wassergas zusetzt. Da 1 cbm Wassergas einen unteren Heizwerth von etwa 2450 w hat und die 60 bis 70 g Benzol 600 bis 700 w, so hat ein derartig carburirtes Wassergas also einen unteren Heizwerth von 3050 bis 3150 w. — Einige Gasanstalten bezahlen das Benzol mit 25 bis 30 Mk. für 100 k, und es muss hier angeführt werden, dass, da der Heizwerth von 1 k Benzol etwa 10 000 w beträgt, diese 10 000 w mit 25 bis 30 Pfg. bezahlt werden. 1 k Gasöl entwickelt etwa die gleiche Wärme, und wenn man annimmt, dass sogar nur 70 Proc. davon in das Wassergas übergehen, so würden selbst bei einem Preise von 10 Mk. für 100 k einschliesslich Fracht die 10 000 w etwa 14 Pfg. kosten; hiervon wäre noch der Erlös für gewonnenen Theer mit etwa 1 Pfg. in Abzug zu bringen. — Nach den bisherigen Ergebnissen kann man für Leuchtzwecke unbedenklich dem Steinkohlengase einen bestimmten Procentsatz reines oder benzolcarburirtes Wassergas zumischen, in solchem Falle jedoch, wo dieses Gas für Heizzwecke Verwendung findet, wird man genau im Verhältniss zu der verminderten Wärmemenge mehr Gas aufzuwenden haben, und die Gasconsumenten werden bei gleichbleibendem Gaspreise benachtheiligt. — Das ölcarburirte sowohl wie das benzolcarburirte Wassergas wird in Deutschland nach den jetzigen Carburationsmittelpreisen stets etwas theurer sein wie das Steinkohlengas. — Die Verwendung von uncarburirtem Wassergas für Beleuchtungszwecke bewährt sich bis jetzt nicht; auch in Wien (Strache) [1]) ist sie verlassen.

Ueber die Vorgänge bei der Herstellung von carburirtem Wassergas sprach M. Butterfield (J. Gasbel. 1902, 954). Auf Grund seiner Versuche an der Lowe-Anlage für carburirtes Wassergas in Brentford kommt er zu dem Schlusse, dass die Wirkungsweise dieser Anlage noch erhöht werden kann: 1. Dadurch, dass der Dampfzufluss während des Gasmachens in dem Maasse reducirt wird, als das Gasmachen fortschreitet. Wenn das aus einem Hahn des Generatordeckels entweichende Gas sichtbar Dampf enthält, so ist dies ein Zeichen, dass mehr Dampf zuströmt, als der glühende Kohlenstoff zersetzen kann. 2. Das Gasmachen sollte bis 3 Minuten oder mehr über die gegenwärtige Dauer ausgedehnt werden, und würde sich verlohnen, wenn das unter 1 Gesagte dabei beobachtet würde. 3. Während des Warmblasens sollte mehr Luft zugelassen werden, so dass bei einer Anlage von etwa

1) Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 232 (Braunschweig 1901).

15 000 cbm 20 Kerzengas für 1 Tag, das Gas am Generatordeckel etwa 13 Proc. Kohlensäure enthalten müsste. 4. Sollte die Wirkung des Generators durch Kohlensäure-Untersuchung in bestimmten Zeitabständen controlirt werden, sowohl während des Warmblasens, als während des Gasmachens. (Vgl. J. 1887, 157.)

Wassergas in England. Nach Versuchen von Th. Holgate (J. Gasbel. 1902, 937) an einem Dellwikapparat ist eine Schichthöhe des Heizmaterials von 120 cm am geeignetsten, um gute Resultate zu geben. Bei dieser Schichthöhe und einem Winddruck von 300 mm wurde in $1^3/_4$ Minuten warmgeblasen. Die Zusammensetzung des Gases war:

| | erste halbe Minute | letzte halbe Minute |
|---|---|---|
| Sauerstoff . . . . . . . . . | Spur | — |
| Kohlensäure . . . . . . . . | 10,0 | 11,0 |
| Kohlenoxyd . . . . . . . . | 13,2 | 7,6 |
| Stickstoff . . . . . . . . . | 76,8 | 81,4 |

Das Gasmachen dauerte 11 Minuten. Bei einem Dampfdruck von 9 Atm. wurden 420 cbm stündl. Gas gemacht. Die Zusammensetzung von neun in gleichen Zeitabständen entnommenen Gasproben war:

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Schwefelwasserstoff . | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,6 | 1,0 | 1,2 | 1,2 | 0,6 |
| Kohlensäure . . . | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 2,0 | 2,9 | 6,4 | 9,8 | 14,1 | 4,22 |
| Stickstoff . . . . | 2,0 | 3,81 | 2,3 | 2,94 | 1,63 | 2,63 | 2,2 | 3,71 | 4,39 | 2,85 |
| Kohlenoxyd . . . | 46,4 | 46,4 | 44,8 | 45,2 | 44,1 | 42,4 | 36,6 | 29,0 | 22,1 | 39,62 |
| Wasserstoff . . . | 50,2 | 48,7 | 51,1 | 49,75 | 51,01 | 50,7 | 52,96 | 55,06 | 57,8 | 51,92 |
| Sumpfgas . . . | 0,8 | 0,69 | 0,8 | 0,71 | 0,86 | 0,77 | 0,74 | 1,23 | 0,41 | 0,78 |
| Brennbare Gase | 97,4 | 95,39 | 96,7 | 95,66 | 95,97 | 93,87 | 90,3 | 85,29 | 80,31 | 92,32 |

Auf dem Gaswerk zu Halifax (nach Strache) sind die Dampfkessel mit Musgraves Ueberhitzer ausgestattet. Der Dampf für die Wassergasanlage wird trocken mit etwa 300° geliefert. Das Resultat der Ueberhitzung war, dass das Gasmachen von 5 auf $6^1/_2$ Minuten verlängert werden konnte bei geringem Kohlensäuregehalt des Wassergases. Der Durchschnitt verschiedener Analysen, welche jede Minute gemacht wurden, ergab 1,23 Proc. $CO_2$; mit Dampf von 100° jedoch 1,73 Proc. Am Ende des Gasens ergaben sich 3,44 Proc. Kohlensäure bei überhitztem gegen 4,91 Proc. bei nicht überhitztem Dampf. — Ueber die praktischen Resultate der Wassergasanlage in Halifax für carburirtes Wassergas werden folgende Angaben gemacht: Anblasen $2^1/_2$ Minuten, Gasmachen $6^1/_2$ Minuten. Production für 1 Stunde 1160 cbm, Koksverbrauch im Mittel 0,6 k für 1 cbm. Zur Carburirung wurde russisches Solaröl verwendet. Die Gasanalysen ergaben folgende Zusammensetzung des Gases:

| | Carburirtes Wassergas | | Mischgas (etwa 20 Proc. carb. Wassergas) | |
|---|---|---|---|---|
| | nach 2 Minuten | nach $6^1/_2$ Minuten | a | b |
| | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. |
| Schwefelwasserstoff . . . . | 0,4 | 0,4 | — | — |
| Kohlensäure . . . . . . . | 0,4 | 5,6 | — | — |
| Stickstoff . . . . . . . . | 3,55 | 3,28 | 1,0 | 1,0 |
| Kohlenoxyd . . . . . . . . | 33,4 | 34,8 | 11,8 | 8,8 |
| Wasserstoff . . . . . . . . | 27,9 | 52,6 | 53,7 | 60,7 |
| Sumpfgas . . . . . . . . | 22,35 | 2,12 | 29,3 | 25,3 |
| Schwere Kohlenwasserstoffe . . | 12,0 | 1,2 | 4,2 | 4,2 |

## Mischgas, Generatorgas.

Zur Herstellung von Mischgas wird nach E. Fleischer (D. R. P. Nr. 130 288) eine niedrige, keinesfalls 2 m erreichende glühende Brennmaterialschicht zunächst mit starkem Wind derart angeblasen, dass die entweichenden Feuergase mehr Kohlensäure als Kohlenoxyd enthalten. Darauf wird Brennmaterial aufgeworfen, das Kaminventil geschlossen und das Gasventil geöffnet. Es wird nun mit einer Luftmenge, welche zweckmässig kleiner als die beim Anblasen verbrauchte ist, unter wesentlich verengter Windausströmung und langsamer gehendem Gebläse diese neue Luftmenge möglichst auf Kohlenoxyd (sog. Generatorgas) verbrannt und letzteres in den Gasbehälter geführt. Diese zweite Blaseperiode wird kurz „Gasblaseperiode", die erstere „Anblaseperiode" genannt. — Es soll nun aber auch Wassergas gebildet werden, welches mit dem Generatorgas gemischt wird. Man hat daher vor, in oder nach der Gasblaseperiode Wasserdampf durch das glühende Brennmaterial zu führen. Sobald dann die Dampfzersetzung in Folge des dadurch sich abkühlenden Brennstoffs nachlässt, ist ein Turnus beendet und der geschilderte Vorgang beginnt von Neuem wieder mit der Anblaseperiode. — Damit nun eine hohe Wärmeausnutzung des Brennmaterials erzielt werde und das fertige sog. „Dreiviertelgas" nur etwa 25 Proc. Stickstoff enthalte, ist es nothwendig, dass das Luftvolumen, welches in der Gasblaseperiode eingeblasen wird, kleiner, ja etwa nur halb so gross sei als das in der Anblaseperiode verbrauchte und $^3/_8$ des Wassergasvolumens nicht übersteige. Dies gilt, wenn auf Kohlensäure angeblasen wurde. Wollte man dagegen sowohl beim Anblasen als auch in der Gasblaseperiode die Kohle nur zu CO verbrennen und in beiden Phasen gleiche Luftmengen brauchen, so könnte man höchstens 67 Proc. der Verbrennungswärme des angewendeten Brennmaterials in Form von Mischgas ausnutzen. Das erzeugte Gas aber enthält dann nicht 25, sondern nahezu 40 Proc. Stickstoff. Wird hingegen auf $CO_2$ angeblasen und in der Gasblaseperiode eine gleich grosse

Luftmenge wie beim Anblasen zugeführt, so erreicht die Wärmeausnutzung in Folge vermehrter Dampfzersetzung angeblich 90 Proc. von der Verbrennungswärme des Brennmaterials. Das gebildete Mischgas enthält dann aber noch 31 Proc. Stickstoff. Wählt man endlich das Verhältniss der Luftmengen zwischen Anblase- und Gasblaseperiode wie 2 : 1, so erreicht der Nutzeffect der Wärmeausnutzung sein Maximum von 90,7 Proc. und man erzielt ein Mischgas von nur 23,1 Proc. Stickstoffgehalt, welches also den Namen „Dreiviertelwassergas" verdient. Es tritt also bei dem Verfahren zu den zwei bisher üblichen Perioden des Anblasens und des Dampfgebens noch eine dritte Periode hinzu, in welcher auch ein brauchbares Gas erzeugt wird, so dass zwei Gasperioden vorhanden sind. Der Zweck dieser Hinzufügung einer zweiten Gasperiode ist der, die Destillationszeit für die Steinkohlen, welche sich bei der Anwendung des Anblaseverfahrens auf mehr Kohlensäure als Kohlenoxyd schon günstig gestaltet, noch mehr zu verlängern und gegebenenfalls die Destillation auch dadurch günstig zu gestalten, dass sie mit geringer Wärmezuführuug beginnt und hierzu die zusätzliche Gasperiode nach der Dampfperiode eingeschaltet wird. Man kann, wenn sowohl die Gasblaseperiode, als auch die Dampfperiode je 15 Minuten dauern, es ermöglichen, dass die Kohle 4 $\times$ 15, also 60 Minuten lang durch heisse Gase (Wassergas oder Generatorgas) sehr wirksam entkokt wird, ehe sie in der folgenden Anblaseperiode zu $CO_2$ verbrennt. — Obgleich es keineswegs unthunlich ist, das Dreiviertelwassergas bei Anwendung von Steinkohle mit nur einem Generatorkörper herzustellen, sofern man bezüglich der beiden Blaseperioden, wie angegeben, verfährt, so ist es doch zweckmässiger, bei Steinkohlenverarbeitung einen Zwillingsgenerator anzuwenden. Dieser besteht aus zwei selbstständigen, mit allen Luft- und Dampfzuleitungen, sowie Kamin- und Gasventil versehenen Generatorkörpern, welche oberhalb der Brennstoffschicht mit einander verbunden sind. Man denke sich beide Körper mit einer 1 bis 2 m hohen Schicht glühender Kohle gefüllt. Zunächst wird A mit starkem Wind und vollständig geöffneter Winddüse auf $CO_2$ angeblasen. Hierbei wird (etwa nach der Tourenzahl des Gebläses) die Luftmenge bestimmt, welche während des Anblasens in den Körper A geführt wurde. Die Abgase gehen durch das geöffnete Kaminventil ins Freie bez. werden zum Vorwärmen von Wasser oder Ueberhitzen von Dampf benutzt. Nach Beendigung der Anblaseperiode wird zunächst das Gebläse abgestellt, der Windschieber von A geschlossen, dann frische Steinkohlen auf A aufgegeben, die Kaminventile beider Körper geschlossen und das Gasventil, welches mit dem Aschenraum von A in Verbindung steht und den Gasen den Weg zum Gasbehälter freimacht, geöffnet. Bei der jetzt folgenden Gasblaseperiode (worin also auf CO geblasen wird) kann man nun entweder in A oder B die Luft zuführen. Es ist aber vortheilhafter, das Gasblasen stets in dem nicht angeblasenen Körper auszuführen. Es wird also nun Luft in B eingeführt, und zwar weniger (ja am besten nur halb so viel) als vorher A erhielt. Um diese Luft-

menge einigermaassen richtig zu bemessen, wird das Gebläse zunächst in viel langsameren Gang (etwa $^1/_8$ so rasch als beim Anblasen) gesetzt und zugleich der Schieber vor der Winddüse so weit geschlossen, dass in der Windleitung nun wieder derselbe Druck herrscht wie vorher beim Anblasen. Es wird nun der Tourenzähler wieder beobachtet und so lange Luft eingeblasen, bis er die halbe Tourenzahl der Anblaseperiode aufweist. Auf diese Weise kann man bei dieser Gasblaseperiode sehr langsam die Luftmenge zuführen, welche beim Anblasen von A verbraucht wurde. Das erblasene Generatorgas streicht nun durch B, tritt oben nach A über, wo es die Entkokung der dort aufgeworfenen Kohle befördert, streicht dann abwärts durch A (wobei die theerigen Dämpfe der Kohle in den immer heisseren Koksschichten, die sie durchziehen, zersetzt werden) und gelangen aus dem Aschenraum von A durch das Gasventil in den Scrubber und Gasbehälter. Nachdem die richtige Luftmenge in dieser Gasblaseperiode zugeführt ist, wird sie beendet, das Gebläse abgestellt, der Windschieber geschlossen und nun an Stelle von Luft möglichst heisser (am besten überhitzter) Dampf in B unten eingeleitet, welcher ganz denselben Weg wie vorher die Luft nimmt und dabei wiederum wesentlich die Entgasung der Kohle in A befördert. Durch diese Dampfzuleitung wird W a s s e r g a s gewonnen, dessen Bildung den vorher aufgespeicherten Wärmevorrath aufbraucht. Sobald die Wassergasentwickelung aufhört, ist auch damit der Turnus des Verfahrens beendet und es beginnen nun dieselben Arbeitsvorgänge (Anblasen, Gasblasen, Dampfen) von Neuem, wobei aber der Körper B anzublasen ist. Es erfährt nun wieder die Kohle, welche vorher in A aufgeschüttet wurde, zweimal eine Entkokung durch heisses Generatorgas und Dampf bez. Wassergas, welche beide aber diesmal von unten sie treffen und daher noch erfolgreicher als die Gase im vorigen Turnus wirken. In Folge dessen erzielt man vier lange Entkokungszeiten, ehe die Kohle durch Anblasen zu $CO_2$ verbrannt wird, und darum eben ist dieses Verfahren so besonders günstig für Steinkohlen. Je nachdem man es mit einer mehr oder minder gasreichen Kohle zu thun hat, wird man in der oben beschriebenen Weise arbeiten, also bei gasarmen Kohlen Luft und Dampf zugleich oder nach einander in der Gasblaseperiode einführen. In ersterem Falle ist es aber am zweckmässigsten, den Dampf nicht unter dem Rost, sondern über der Brennmaterialschicht desjenigen Körpers zuzuführen, welcher sich in der Gasblaseperiode befindet, damit das heisse Generatorgas zugleich den Dampf erhitze und beide dann in den Nachbarkörper treten. — Man kann nun die einzelnen Phasen des Turnus in ihrer Reihenfolge abändern und ebenso auch das Aufwerfen frischer Kohle vor, in oder nach dem Gasblasen eintreten lassen, wodurch wiederum die Entkokungszeiten je nach dem Gasgehalt der Kohle verlängert oder verkürzt werden. Ja man kann sogar die Anblaseperioden theilen und z. B. sowohl vor dem Dampfen als auch vor dem Gasblasen einen Generatorkörper kürzere Zeit scharf anblasen. Während 1 cbm Mischgas nur 1350 w (nach

Fischer)[1]) besitzt, bietet 1 cbm Dreiviertelwassergas eine Verbrennungswärme von über 2000 w (allerdings nach Preisgabe der Brennstoffmengen während des Aufblasens und Aufwendung von mehr Arbeit. F.).

Zur ununterbrochenen Erzeugung von Mischgas empfiehlt E. Besemfelder (D. R. P. Nr. 126729) eine Zusammenstellung von Apparaten, in welchen die Kohlen erst entgast, dann vergast werden sollen. Vorausgesetzt, dass ein Wassergasgenerator 12 Minuten geht und 3 Minuten warmgeblasen wird, würde also ein voller Arbeitsgang 15 Minuten in Anspruch nehmen. Die Einblasung von Wasserdampf wird abwechselnd von oben und von unten her bewirkt und der Abzug des Wassergases entgegengesetzt durchgeführt. Die Umsteuerung der Dampfeinblaseeinrichtungen soll alle 3 Minuten erfolgen; bei einem vollen Arbeitsgang wären also vier Umsteuerungen auszuführen. Bei solchen Voraussetzungen würden, um einen ununterbrochenen Wassergasstrom durch den Apparat schicken zu können, fünf Wassergasgeneratoren erforderlich sein, wovon immer vier gleichzeitig gasen, während der fünfte warmgeblasen wird. Hierbei bleibt die Abzugsöffnung dieses Generators durch einen Schieber natürlich geschlossen, damit das Abströmen des Gases nach dem Entgaser unterbrochen und so die Mischung von werthvollem Wassergas mit Abgas verhütet wird. Gleichzeitig mit dem Verschluss dieses Schiebers muss die Abblaseöffnung für das Abgas, welches durch einen besonderen Kanal um die Entgaser geführt wird, und der Luftschieber für die Pressluft zum Warmblasen geöffnet werden.

Nach ferneren Angaben von Besemfelder (D. R. P. Nr. 134275) wird durch Hebewerk *1* (Fig. 34) die Kohle auf den Schütttrichter *2* mit Vertheilungswalzen befördert, um von hier aus in die höchst gelegene der liegenden Retorten *4* zu gelangen. Die Retorten sind mit Rührbandschnecke *5* versehen, welche von einer Riemscheibe *6* und Zahnrädern *7* in Umdrehung versetzt werden, so dass das Material allmählich durch sämmtliche, abwechselnd an dem einen und dem anderen Ende mit einander verbundene Retorten befördert wird, um bei seinem Austritt in den sich an die untere Retorte anschliessenden Schüttthurm *8* mit Vertheilungsplatten *9* zu gelangen. Die Vertheilungsplatten, wie auch der Thurm selbst, sind mit Scharmotte gefüttert. In dem Schüttthurm, der mit Schaulöchern *10* versehen ist, gleitet das in den Retorten bereits theilweise entgaste kohlehaltige Material abwärts von Platte zu Platte, dem aus dem unterhalb des Thurmes angeordneten Wassergaserzeugern kommenden heissen Wassergase entgegen und erfährt unter dem Einfluss der Hitze dieses Gases eine weitere Entgasung. Das erhaltene Mischgas tritt aus dem Thurm in die unterste Retorte und von dieser, im Gegenstrom zu dem kohlehaltigen Material, durch sämmtliche Retorten, hierbei durch seine Hitze die theilweise Entgasung des Mate-

---

1) F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 255 und 271.

rials bewirkend. Schliesslich verlässt das Mischgas durch die Abzugsvorrichtung *11* bis *12* die Retorten. — Behufs Carburirung des Gases sowie überhaupt zur zweckmässigen Vergasung von im Betrieb erhal-

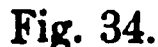
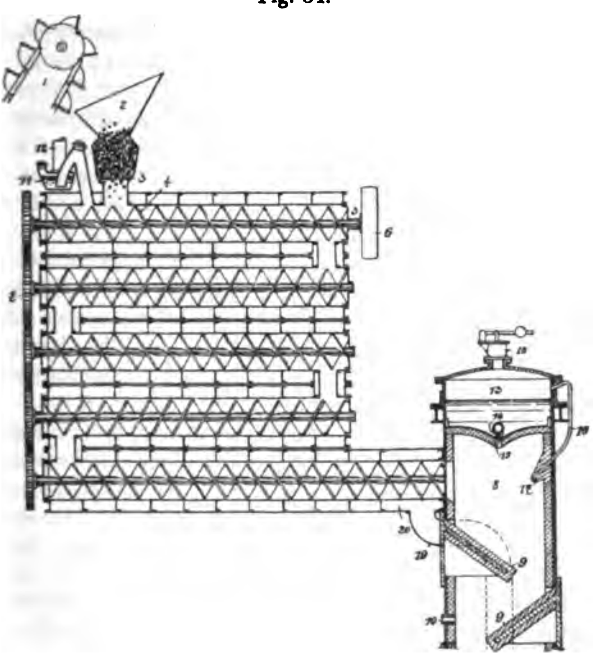


Fig. 34.



tenem Theer oder von Petroleumrückständen trägt der Schüttthurm in seinem oberen Theile, oberhalb der Platten, einen Behälter *13* mit Auslass *14* für den Theer u. s. w. und Dampfstrahlapparat *15*, der den in dem Reservoir befindlichen Theer bez. die Petroleumrückstände u. s. w. in den Thurm bläst. Für etwaige Druckausgleichung steht das Reservoir mit dem Thurm noch durch das Abzugsrohr *16* mit Düse *17* in Verbindung. Ausserdem hat das Reservoir noch ein Sicherheitsventil *18*. Dadurch, dass der Theer u. s. w. in dem Thurm direct auf die sich von Platte zu Platte fortbewegende glühende Kohlenmasse trifft, wird ein sonst mögliches Festbacken von Kohlenrückstand auf festen Unterlagen vermieden und schnelle und vollständige Vergasung des Theers u. s. w. erreicht. Die Abgase vom Warmblasen der Wassergaserzeuger werden zur Aussenheizung der Retorte verwendet, indem man sie aus den Generatoren über einen Staubsammler durch den gemeinsamen Abzugsschacht *19* auf kürzestem Wege nach dem Heizmantel *20* der Retorten *4* führt, worin sie durch Einsätze gezwungen werden können, die Retorten in einer Schraubenlinie zu umziehen, zur besten Ausnutzung ihrer transportirten Wärme.

Zur Gewinnung hochwerthiger Gase werden nach D. Turk (D. R. P. Nr. 131 915) minderwerthige Gase durch eine Schicht glühender Kohlen bez. Koks hindurchgeleitet, der die zur Reduction von Kohlensäure und Wasser durch Kohle zu Kohlenoxyd und Wasserstoff nothwendige Hitze von Zeit zu Zeit durch Aufblasen zugeführt wird [1]).

Verfahren zur Vorwärmung und Inbetriebsetzung eines mit einer Gaskraftmaschine verbundenen Generators von P. Winand (D. R. P. Nr. 135 026) ist dadurch gekennzeichnet, dass ein durch unvollkommene Verbrennung eines flüssigen oder staubförmigen Brennstoffes entstandenes Kraftgas durch den Generator hindurch zur Gaskraftmaschine geleitet wird, um den Generator vorzuwärmen und in betriebsfähigen Zustand zu setzen, während es die Gaskraftmaschine antreibt (vgl. J. 1901, 135).

Gaserzeuger von T. H. Oswald (D. R. P. Nr. 133 577). Der mit einem Motor o. dgl. in directer Verbindung stehende Gaserzeuger besteht aus einem Generator *a* (Fig. 35), an dessen oberem Ende ein ringförmiger Wasserdampfkessel *h* und unterhalb desselben eine Ringkammer *g* angeordnet ist, in welch letztere eine Anzahl Field'scher und mit ihren oberen Enden in der Bodenplatte des Kessels befestigter Rohre *i* hineinragen. Der Kessel *h* steht mit dem unteren Ende des Generators *a* durch die Rohre *e*, *f* in Verbindung, und die in der Kammer *g* angesammelten Gase gelangen nach dem üblichen Durchziehen eines Scrubbers *b* zu einer Expansionskammer *c* und unmittelbar durch eine Leitung *k* zum Motor *d*.

Fig. 35.

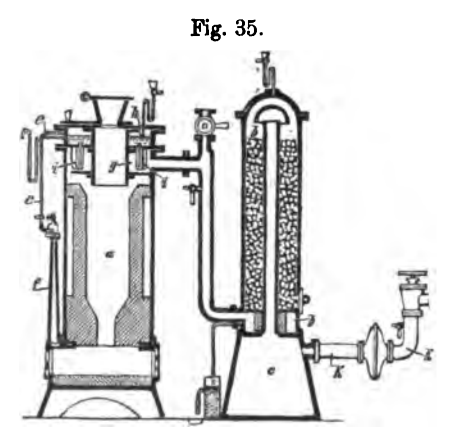
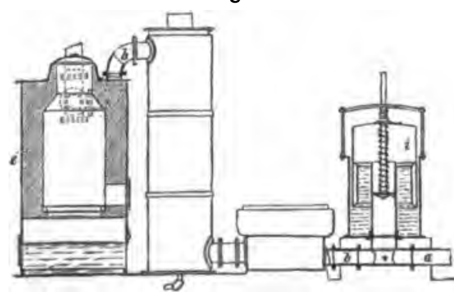


Fig. 36.



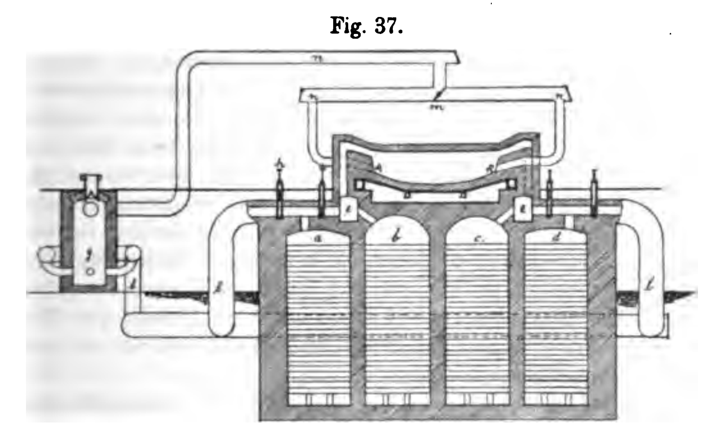
Kraftgasanlage von E. W. Hopkins (D. R. P. Nr. 128 357). Die Gasmaschine ist bei dieser mit Unterdruck arbeitenden Kraftgasanlage für durch Verbrennung von Koks, Kohle u. s. w. erzeugtes Gas direct durch eine mit einem Druckregler *i* (Fig. 36) ausgestattete Rohr-

1) Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 4. Aufl., S. 79.

leitung *a b* mit dem Gaserzeuger *e* verbunden, so dass durch die Saugwirkung der Maschine Luft und Wasserdampf in solchen Mengen in den Erzeuger eingesaugt werden, als zur Erzeugung der durch die Saugwirkung der Maschine in diese eingesaugten Gasmengen nothwendig ist.

Zur Erzeugung von an Kohlenoxyd und Wasserstoff reichen Gasen will F. Grassmann (D. R. P. Nr. 129 200) das zur Gaserzeugung unter den Generator zu blasende Gemisch von Luft und Dampf möglichst hoch erhitzen, und hierzu die im Regenerativofen selbst erzeugte Wärme und hohe Temperatur benutzen. Dazu wird die eine der auf jeder Seite des Ofens vorhandenen Regenerativkammern nicht mehr zum Vorwärmen des in den Ofen gelangenden Generatorgases benutzt, sondern zum Vorwärmen der zur Gaserzeugung im Generator nothwendigen Mischung von Luft und Dampf, während das Generatorgas mit seiner Erzeugungstemperatur in den Ofen geleitet wird. Um dies zu bewirken, werden die beiden Kammern *a* und *d* (Fig. 37) durch eine feuerfest ausgemauerte Heisswindleitung *l* mit den Generatoren *g* verbunden und das in letzteren erzeugte Gas durch die Gasleitung *n* und

Fig. 37.



die Schlitze *k* in den Ofen geleitet. Der Ofen wird zu diesem Zwecke mit zwei Luftsteuerklappen *v* und *w* versehen; das Ventil *v* steht mit einem Dampfstrahlgebläse oder sonstigem Gebläse, bei welchem der Dampf in den Luftstrom geleitet wird, in Verbindung und dient zur Umsteuerung des zur Gaserzeugung vorzuwärmenden Gemisches von Luft und Dampf, während Ventil *w* zur Umsteuerung der Verbrennungsluft für den Ofenraum dient; ausserdem sind die beiden Kammern *a* und *d* durch je zwei Heissluftschieber *h* und *i* sowohl gegen die Heisswindleitung *l* als auch gegen den Ofenkanal *e* absperrbar. Das Umsteuern des in den Generatoren *g* erzeugten Gases geschieht durch das Gasventil *m*. — Denkt man sich den Ofen im Betrieb, so gehen die Abhitzegase durch den Kanal *e*, theilen sich hier und heizen die beiden Kammern

*a* und *b*, wenn der Heissluftschieber *i* geöffnet und *h* geschlossen ist. Werden nun die Ventile *v* und *w* umgesteuert, so gehen die Verbrennungsproducte durch die Kammern *c* und *d*, während durch die Kammer *a* jetzt durch Ventil *v* das Luftdampfgemisch geblasen wird. Heissluftschieber *i* wird geschlossen und *h* geöffnet, und geht daher das Luftdampfgemisch durch die hocherhitzte Kammer *a*, durch Schieber *h*, Heissluftleitung *l* zu den Generatoren *g*, wird hier in Wechselwirkung mit der Kohle zu $CO$ und $H$ zersetzt und gelangt als Generatorgas durch die Leitung *n* und den Schlitz *k* in den Ofen, wo das Gas mit der durch die Kammer *b* vorgewärmten Verbrennungsluft zusammentrifft und die nöthige hohe Schmelztemperatur erzeugt.

Gaserzeuger, dessen Aschenfall mit einem Wasserverschluss versehen ist, von E. Faugé (D. R. P. Nr. 125 234) ist dadurch gekennzeichnet, dass der zum Herausziehen der Asche dienende Rechen zu einer in dem halbrund geformten Aschenfall drehbaren Wand ausgebildet ist, durch welche das Wasser des Abschlusses gegen die unmittelbare Wärmeausstrahlung des Gaserzeugers geschützt wird.

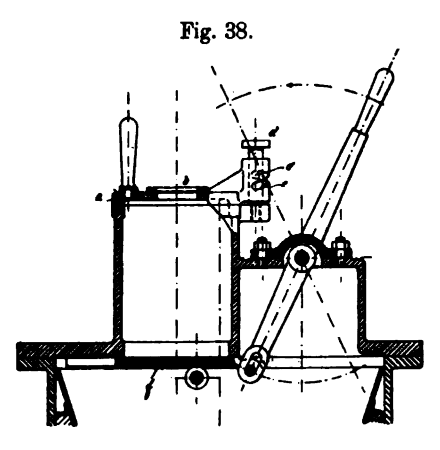
Gaserzeuger für Kohlenklein u. dgl. Nach F. Timm (D. R. P. Nr. 132 562) trennt man den zu verarbeitenden Brennstoff in Grobes und Feines. Ersteres führt man in eine sich drehende Trommel (Blechcylinder mit innerer Ausfütterung aus feuerfesten Steinen) ein, welche es in Folge ihrer Drehung und geneigten Lagerung oder kegelartigen Form der Länge nach durchläuft. An dem der Aufgabestelle des Groben entgegengesetzten Trommelende tritt das feine Brennmaterial mit der Verbrennungsluft ein und wird entzündet, wie bei den Kohlenstaubfeuerungen bekannter Bauart. Die entstandene Kohlensäure durchstreicht die Trommel in einem zur Fortgangsrichtung des Groben entgegengesetzten Sinne, kommt dabei mit letzterem in Berührung und wird zu Kohlenoxydgas reducirt. Um die Reduction durch Vergrösserung der Berührungsfläche zu erleichtern, sind im Innern der Trommel schaufelartige Vorsprünge aus feuerfestem Stoff angebracht, die das Grobe bei jeder Drehung mit hoch nehmen.

Gaserzeuger von P. Milchien (D. R. P. Nr. 130 666) ist dadurch gekennzeichnet, dass unter dem Rost zwei über einander liegende Wasserbecken angeordnet sind, von denen das untere durch in das Wasser tauchende Wände in drei getrennte und an einem Ende mit einander in Verbindung stehende Kanäle getheilt ist, welche die Luft behufs Vermischung mit dem Dampf durchziehen muss, um sodann durch die in bekannter Weise mittels Schieber regelbaren Oeffnungen in unterhalb des Rostes mündenden Kanälen zum Feuer zu gelangen.

Verschlussdeckel an Gaserzeugern von E. Hänsel (D. R. P. Nr. 133 862). Durch die bekannte Anordnung des Schauloches *b* (Fig. 38) zur Beobachtung der Vorgänge im Generator in dem Verschlussdeckel *a* der Speiseöffnung, welche über der Mittelachse des Generators liegt, erhält der Heizer eine gute Uebersicht über den Feuerherd und die Anordnung eines besonderen Schauloches wird überflüssig.

Im Allgemeinen ist neben dem äusseren *a* stets noch ein innerer Verschluss *f* vorhanden, so dass der letztere nur geöffnet zu werden braucht, um das Feuer im Generator beobachten zu können. Eine Gefahr der Bedienung durch Abheben des äusseren Deckels, in Folge sich etwa entzündender Gase, wird bei dem Gegenstande der vorliegenden Erfindung dadurch vermieden, dass der Deckel *a*, wie aus der Zeichnung hervorgeht, durch einen Führungsstift *c* gegen ein solches Abheben gesichert ist. Beim Speisen wird der mit Schauloch *b* versehene Deckel *a* mittels eines Handgriffes seitlich gedreht und mittels einer Curvennuth *e* seiner Nabe auf dem Stifte *c* eines Bolzens *d* geführt und gleichzeitig gehoben. Hierdurch wird auch einem Verschleiss der Dichtungsflächen des Verschlusses vorgebeugt.

Fig. 38.



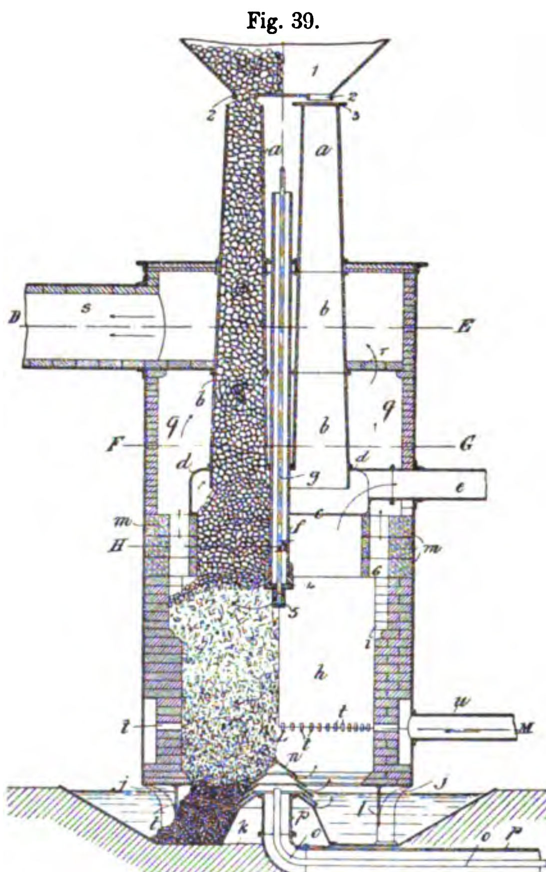
Regelungsvorrichtung für den Dampf- bez. Luftzutritt in den Gaserzeuger bei Sauggasanlagen desselben (D. R. P. Nr. 136 098) ist dadurch gekennzeichnet, dass der in seiner Bewegungsrichtung durchbohrte Kolbenschieber in dem Gehäuse derart verstellbar angeordnet ist, dass er selbst den bei erfolgenden Luftzutritt und seine Kolbenstange den bei erfolgenden Dampfzutritt regelt, zum Zwecke, den Luft- und Dampfzutritt zum Gaserzeuger beliebig und gleichzeitig zu verändern.

Verschluss für Füllkästen an Gaserzeugern nach Rheinische Metallwaaren- und Maschinenfabrik (D. R. P. Nr. 135 021). Während des Einfallens des Brennstoffes in die Feuerung wird in bekannter Weise der Austritt des Gases durch einen oben am Füllhals angebrachten Deckel mit in einer Wasserrinne liegenden Rändern verhindert; ausserdem ist der bekannte Schutzring zum Abschluss dieser Wasserrinne während des Füllens des Füllkastens vorgesehen. Es erfolgt daher beim Abheben des oben am Füllhals angebrachten Deckels behufs Auffüllung neuen Brennstoffes selbstthätig das Auflegen des Schutzringes auf die Wasserrinne. Zu diesem Zweck sind der genannte Deckel und der Schutzring durch Hebelwerk mit einander verbunden.

Verfahren zur gleichzeitigen Erzeugung von Heizgas und Ammoniak von R. Thomson (D. R. P. Nr. 135 025). Fig. 39 zeigt einen Längsschnitt nach der Linie *A-B-C* von Fig. 40, wobei nur der linke Theil des Ofens mit Brennstoff beschickt dargestellt ist, damit im rechten Theil die bauliche Anordnung besser erkannt wird; Fig. 40 und 41 Querschnitte nach den Linien *D-E* und *F-G* von Fig. 39.

Fig. 42 ist ein Schnitt nach der Linie *H-K-L-M* von Fig. 39. Der Gaserzeuger besteht hauptsächlich aus drei Räumen oder Zonen, einer oberen oder Vordestillationszone, einer Zwischenzone und einer Vergasungszone. Der obere Raum kann aus zwei, drei oder auch mehr nach unten erweiterten Kammern oder Retorten *b* bestehen, die mit ihren unteren ausgebauchten Enden in eine Zwischenkammer *c* mit grösserem Querschnitt münden, so dass der Brennstoff gelockert und sein Herabfallen befördert wird. Die unteren Enden der Retorten sind von einem Metallgehäuse *d* umgeben, das eine ringförmige Kammer zur Sammlung der in den oberen und mittleren Kammern abdestillirten reichen Gase bildet, die alsdann durch das Rohr *e* abgeleitet werden. Die Zwischenkammer *c* ist mit Hohlziegeln *m* ausgemauert, die unmittelbar an den Verbrennungsraum *h* des Erzeugers stossen. Dieser Raum *h* ist weiter als die Kammer *c*, und die plötzliche Vergrösserung des Bodenquerschnittes bewirkt, dass der Brennstoff beim Eintritt in die unterste Kammer noch mehr gelockert wird. Am Boden der Kammer *h*

Fig. 39.



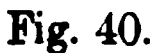
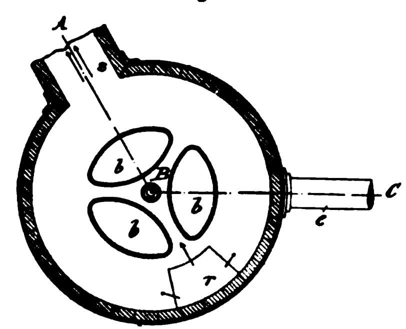
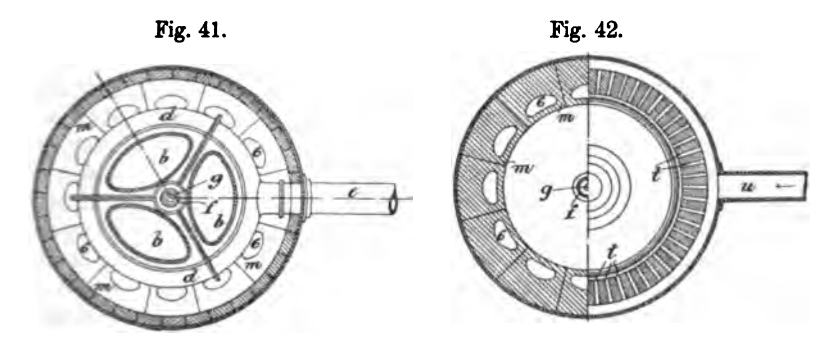


Fig. 40.



ist ein kegelförmig überdachter Dampf- und Lufteinlass *n* vorgesehen; durch das Rohr *o* wird der Dampf und durch das Rohr *p* die Luft zugeführt. Die Ausmauerung *i* des Erzeugers ruht auf einem Metall-

Fig. 41. Fig. 42.



boden, der in der üblichen Weise über einem Wasserverschluss von Stützen *l* getragen wird. Das in der unteren Kammer erzeugte arme Gas oder Heizgas tritt durch die Kanäle *6* in der Ausmauerung *m* in eine Kammer *q*, die den unteren Theil der Vordestillationskammer *b* umgibt, und von hier durch Oeffnungen *r* nach der Hauptgasleitung *s*. Die bedeutende Hitze der armen Gase wird auf diese Weise dazu benutzt, die Vordestillation des Brennstoffes in der Retorte *b* zu bewirken. Um jedoch eine regelmässige Brennstoffzuführung durch die nach oben spitz zulaufende Retorte und eine befriedigende Vordestillation des Brennstoffes zu erlangen, ist es wesentlich, dass die Retorte nicht überhitzt wird; denn sobald eine Ueberhitzung eintritt, wird der Reichthum des durch das Rohr *e* abgeleiteten Gases vermindert und die Ausbeute an Ammoniak beträchtlich verringert; der Brennstoff backt in den Retorten zusammen und hemmt auf diese Weise das regelrechte Herabgleiten desselben nach der mittleren Zone. Um daher eine solche Ueberhitzung zu verhindern, werden die armen Gase nur um den unteren Theil einer jeden Retorte *b* herumgeführt, während ein Theil *a*, der etwa den dritten Theil oder die Hälfte ihrer Länge ausmacht, ungeheizt und der Atmosphäre ausgesetzt bleibt. Dieser obere Theil *a* der Retorte, der nach oben zu allmählich enger wird, schafft eine Säule von unerhitztem Brennstoff, welche die regelrechte Abwärtsförderung des Brennstoffes unterstützt und das Schüren vollkommen unnöthig macht. Frischer Brennstoff wird in die Retorten aus einem Behälter *1* durch Oeffnungen *2* eingebracht, die durch Schieber *3* geregelt werden können. — Zur Gewinnung von Nebenerzeugnissen aus Erzeugern mit einer einzigen Kammer hat man die Ausbeute an Ammoniak bisher dadurch zu steigern versucht, dass man im Verhältniss zu der zersetzenden Kraft des Brennstoffes übergrosse Dampfmengen durch die brennende Masse leitete, um den Erzeuger so kühl zu halten, dass das entwickelte Ammoniak vor Zersetzung bewahrt bliebe; diese Arbeitsweise aber wirkt

störend auf die Umwandlung der erzeugten Kohlensäure in Kohlenoxyd ein. In Folge dessen wird die Güte des gewonnenen Gases durch einen hohen Gehalt an Kohlensäure herabgesetzt. Ferner erfordert dieses Verfahren die Behandlung der ganzen erzeugten Gasmenge zwecks Gewinnung des Ammoniaks, was ein grosser Nachtheil ist. Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen, hat man Erzeuger gebaut, die zwei über einander liegende Entwickelungskammern besitzen, von denen jede ihre eigene Gasabgabe hat; nur das Gas aus der oberen Kammer wird auf Gewinnung der Nebenproducte bearbeitet, und der Brennstoff aus der oberen Kammer in dem unteren Raume zwecks Erzeugung von armem Gase behandelt. Bei derartigen Erzeugern ist der zur Steigerung der Ammoniakgewinnung benutzte Dampf, anstatt wie vorher in und durch den Brennstoff in dem Verbrennungsraum geleitet zu werden, nahe am Boden der oberen oder Destillationskammer eingeführt worden, damit er nur durch den in dieser befindlichen Brennstoff trat und mit der geringen Menge reichen Gases abgeleitet wurde. Der so eingebrachte Dampf kühlt indessen den Brennstoff in der Retorte bald ab und stört dadurch den Destillationsprocess. Bei diesem Verfahren kann ein Theil des Dampfes, sowie etwas Kohlenwasserstoff in das arme Gas gelangen, so dass dieses mit Wasserdampf und condensirbaren Gasen beladen und eine Verminderung der Ausbeute an Nebenproducten veranlasst wird. — Nach vorliegendem Verfahren werden nun die obere und die untere Gaserzeugungskammer durch eine Zwischenkammer *c* vollkommen getrennt (Fig. 39). In der Kammer *c* wird der in der Retorte *b* theilweise destillirte Brennstoff zur Erzeugung und Erhaltung von Ammoniak der Einwirkung von Dampf unterworfen, ohne dass diese Dampfzuführung die in den Kammern *b* und *h* vor sich gehenden Processe der Destillation bez. der Vergasung störend beeinflusst. In die Kammer *c* reichen zwei Rohre *f* und *g*, die mit Düsen *4* und *5* versehen sind. Die Röhre *g* leitet zweckmässig eine hinreichende Menge von stark überhitztem Dampf zur Zersetzung in den oberen Raum der heissen Kammer gerade unter der Kammer *c* ein. Die Röhre *f* führt zweckmässig gewöhnlichen nassen Dampf ein zur Kühlung des Brennstoffes und Regelung der Temperatur in der Kammer *c*, so dass das Ammoniak, das in Folge der Vereinigung des aus dem zersetzten überhitzten Dampf freiwerdenden Wasserstoffes mit dem Stickstoff des Brennstoffes entsteht, auf seinem Wege durch den Brennstoff in dieser Kammer nach dem Exhaustor erhalten bleibt. Diese Röhren sind so angeordnet, dass sie zusammen gehoben oder gesenkt oder dass ihre Düsen gegen einander verstellt werden können. In Folge dieser Anordnung kann die Stelle, an welcher der überhitzte Dampf in die brennende Masse eindringt, verändert werden, desgleichen kann der gesättigte Kühldampf in verschiedenen Abständen von der Düse für überhitzten Dampf eingelassen werden. Auf diese Weise kann man die Wärme in diesem Raume derart beeinflussen und regeln, dass der grösstmögliche Ertrag an Ammoniak gesichert wird. Die das Ammoniak enthaltenden reichen Gase werden zur Gewinnung der Nebenproducte durch

den Auslass *e* in eine Verdichtungsanlage abgesaugt. Das Ausströmen der nicht condensirbaren Gase kann mittels eines Exhaustors befördert werden, der sie durch die Kanäle *6* in der Ausmauerung *m* und durch Kühlröhren abzieht.

Verfahren zur ununterbrochenen Erzeugung hochwerthiger Heizgase. Nach J. G. L. Bormann (D. R. P. Nr. 125 367) wird sauerstoffreiche Luft verwendet. Ein Theil des stickstoffarmen fertigen Gases wird zur Erzeugung der Energie verbrannt, welche zur Herstellung der sauerstoffreichen Luft auf chemischem oder physikalischem Wege nothwendig ist. Die hierbei entstehenden Verbrennungsproducte, Kohlensäure allein oder Kohlensäure und Wasserdampf, werden statt des sonst üblichen erhitzten Wasserdampfes dem Generator zur Mässigung der hohen Temperatur wieder zugeführt.

Gaserzeuger mit abnehmbarem Untertheil nach Latscha & Cp. (D. R. P. Nr. 125 320).

Mondgas in England. Durch eine Parlamentsacte ist einer Gesellschaft die Concession zur Versorgung von South Staffordshire und East Worcestershire mit Mondgas ertheilt [1]). Die Kohlen, aus welcher das Gas hergestellt werden soll, sind billige bituminöse Schiefer, wie sie in Staffordshire gefunden werden. 1 t Kohle kostet etwa 6 Mk., während das daraus zu gewinnende Sulfat 4,5 Mk. Werth besitzt, so dass die Kosten von 1 t Vergasungsmaterial 1,5 Mk. betragen. (J. Gasbel. 1902, 901.)

Kraftgasanlagen. Nach L. Körting (J. Gasbel. 1902, 579) ist der Körting'sche Generator ein reiner cylindrischer Schachtofen, mit eisernem Mantel und doppeltem Verschluss an der Eintrittsöffnung (Fig. 43 u. 44). Der Deckel des Generators wird durch Wasser kühl gehalten. Das erzeugte Gas durchströmt zunächst einen Luftvorwärmer, in dem es

1) Vgl. J. 1901, 138. (Ludwig Mond wurde in Cassel geboren.) Die Gesellschaft ist verpflichtet, auf Verlangen allen Grundstücken bis zu 91 m Entfernung von der Strassenleitung Gas zu liefern und 9 m Zuleitung gratis herzustellen. Die Consumenten müssen sich auf Verlangen der Gesellschaft verpflichten, pro Quartal nicht weniger als 28000 cbm zu beziehen und ihren Bezug mindestens 2 Jahre fortzusetzen. Zu Beleuchtungszwecken darf das Gas nicht geliefert werden. Sollte ein Consument das Gas zur Beleuchtung verwenden, so hat die Gesellschaft, sobald sie davon Kenntniss erhält, sofort die Zuleitung abzuschneiden. Die Gaspreise der Gesellschaft betragen bei einem Verbrauch von 112000 cbm pro Quartal nicht über 0,89 Pfg., und bei einem geringeren Verbrauch nicht über 1,18 Pfg. für 1 cbm. Sollte durch die Handelskammer festgestellt werden, dass der Preis der Kohle (good quality slack) 6 Mk. für 1 t loco Werk übersteigt, so darf der Preis für jede Mark für 1 t um 0,04 Pfg. für 1 cbm oder in sonstwie von der Handelskammer zu bestimmendem proportionalem Verhältniss erhöht werden. Die Revision der Preise findet alle 10 Jahre statt. — Die Gesellschaft darf kein Gas liefern, welches mehr als 14 Proc. Kohlenoxyd enthält und keinen deutlich wahrnehmbaren Geruch besitzt. Auf jedem Gaswerk ist eine Einrichtung zur Bestimmung des Heizwerthes und des Kohlenoxyds zu treffen. Die Gascontroleure werden von den Localbehörden oder vom Gericht bestimmt. Der geringste zulässige Heizwerth beträgt 124 B. T. U. für 1 cbf (= 1100 w für 1 cbm).

seine Wärme an die Vergasungsluft abgibt, den man übrigens nicht an allen derartigen Anlagen findet, und sodann einen Wasserkühler, aus welchem das Speisewasser für den Dampfkessel, das sich also in vorgewärmtem Zustande befindet, entnommen wird. Sodann durchströmt das Gas einen Koksscrubber und in den meisten Fällen noch einen Sägespänreiniger. Die letzteren waren ursprünglich nicht nöthig, so lange man mit sehr reinen Brennstoffen allein arbeitete. Aus dem Sägespänreiniger strömt das Gas in eine Gasglocke, die indessen nur den Zweck der Regelung, nicht aber der Aufspeicherung hat. Die Grösse derselben ist den Motorenleistungen angepasst, so dass bei etwaiger Aenderung in der Beanspruchung der Generatoren dieselben Zeit haben, sich an den veränderten Bedarf anzupassen. Zur Erzeugung des für das Dampfstrahlgebläse nothwendigen Dampfes ist ein kleiner Dampfkessel vorhanden, der besonders gefeuert wird. Die Reglerglocke ist mit dem Dampfzufluss für das Dampfstrahlgebläse verbunden; es wird dadurch der Verbrauch der Gasmaschine mit der erzeugten Gasmenge in Verbindung gebracht. Das Gas befindet sich unter einem gewissen Druck; mit Hilfe einer Probirflamme kann man sich also jeden Augenblick von der guten Beschaffenheit des Gases überzeugen. An solchen Kraftgasanlagen, jedoch ohne Vorwärmung der Verbrennungsluft, hat seiner Zeit F. Fischer Versuche ausgeführt und festgestellt, dass die Brennstoffausnutzung der im Generator befindlichen Kohle 82,8 Proc. beträgt. (J. 1891, 84; 1893, 108; 1894, 81.) —

Fig. 43.

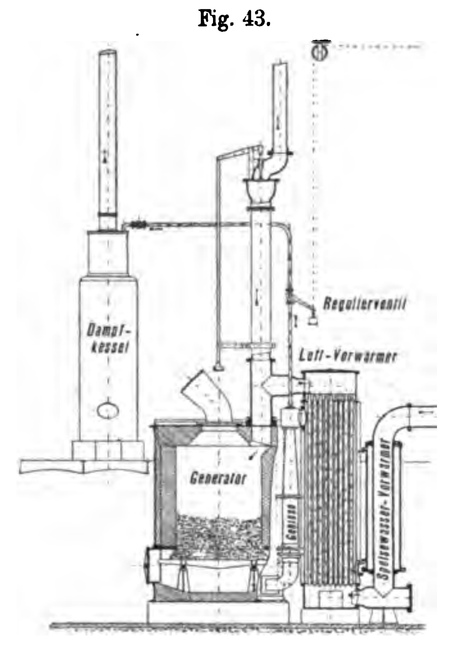
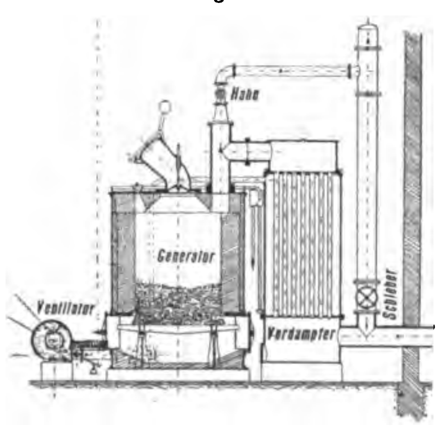



Fig. 44.



Die an sich schon günstige Ausnutzung wird gesteigert durch die Vorwärmung der Luft, deren Werth im praktischen Betriebe mit 8,8 Proc., also rund 9 Proc. ermittelt wurde, sofern die Vorwärmevorrichtung gross genug gestaltet ist. Dagegen tritt durch den Dampfkessel ein Verlust ein und dieser kann bei kleineren Anlagen und bei solchen, welche mit mangelhaften oder zu kleinen Dampfkesseln ausgerüstet sind, Bedeutung gewinnen. Es sind Anlagen bekannt geworden, in denen 25 Proc. des Brennstoffes und sogar darüber, in dem Kessel aufgewendet werden mussten. Bei der in der Körting'schen Fabrik befindlichen Betriebsanlage wurde er dagegen nach längeren Aufzeichnungen während des Betriebes mit 9 Proc. ermittelt. Da bei dieser Anlage die erwähnte reichliche Luftvorwärmung vorhanden ist, so wird also der Dampfkesselverlust ausgeglichen und die Anlage arbeitet mit dem möglichst günstigen Nutzen. Das Elektricitätswerk Erlangen hat bei den Versuchen einen Verbrauch von 376 k Anthracit im Generator und 41 k Gaskoks im Kessel gezeigt. Da Gaskoks einen Minderwerth von etwa 15 Proc. gegenüber dem verwandten Anthracit besitzt, so ist also die obige Zahl von 9 Proc. hier wieder erschienen. Der Brennstoffverbrauch betrug übrigens bei dieser Anlage für eine Stunde und eff. Pferdekraft 375 g, für 1 KW-Stunde 560 g. — Da Sauggasanlagen verschiedene Mängel haben, so empfiehlt Körting die Verwendung eines Gebläses, statt des Dampfkessels, direct die Wärme der abziehenden Gase zur Entwickelung des erforderlichen Dampfes; die Reinigung geschieht wie bei den bisherigen Apparaten. Die Bedienung ist einfacher und es ist keine Concession erforderlich.

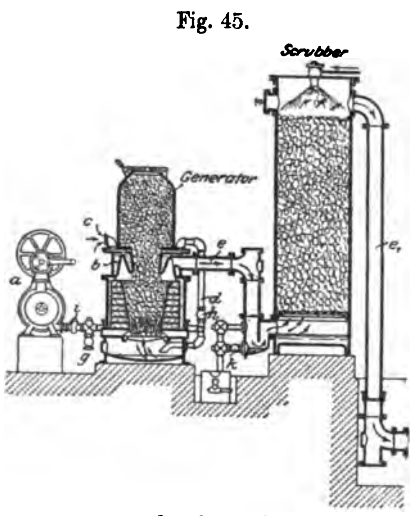
Sauggeneratorgasanlagen empfiehlt Th. Heiges (M. Gewerbfl. Sitzb. 1902, 150). Die Inbetriebsetzung beginnt mit der Anfachung des Feuers im Generatorfuss. Etwas Holz und Holzkohle wird angezündet, die Thüre geschlossen und von oben herab durch den Trichter Anthracit eingefüllt. Man bedient sich des kleinen Handventilators, um die Gasbildung zu beschleunigen. Während dieser Zeit wird der Abzughahn so gestellt, dass der entstehende Rauch ins Freie gelangt. Nach etwa 10 Minuten bildet sich brennbares Gas, der Abzughahn wird geschlossen und der etwa 30 cm vom Motor entfernte Probirhahn geöffnet. Das Kraftgas geht jetzt durch den kleinen Verdunstungsapparat, kühlt sich darin ab, wird im Reiniger gewaschen und beim Probirhahn auf seine Farbe geprüft. Ist das Gas gut und gebrauchsfertig, so brennt es mit orangerother Flamme und der Motor kann angedreht werden.

Sauggeneratorgasanlagen bespricht A. Langen (Z. Ingen. 1902, 1681). Die Deutzer Fabrik[1]) verwendet einen Verdampfer *b* (Fig. 45 S. 102), der unmittelbar auf den Generator aufgesetzt ist. Dieser Verdampfer besteht aus einem Gussstück, das bis zum Ueberlauf mit Wasser gefüllt ist; das Wasser wird durch die strahlende Wärme der darunter

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 254.

liegenden Kohle und durch die heissen Gase, die eine in den Deckel eingegossene Falte durchstreichen, bis auf rd. 80° erwärmt. Ueber dem Wasserspiegel wird durch Gebläse *a* und Stutzen *c* die Luft zugeführt, die hier eine der Temperatur des Wassers entsprechende Dampfmenge aufnimmt. Das Dampfluftgemisch geht durch Rohr *d*, mit Hahn *h*, den Rost und die Kohlenschicht, wo es sich in Gas umsetzt, und dieses verlässt, nachdem es einen Theil seiner Wärme an den Verdampfer abgegeben hat, den Generator durch Rohr *e*. Die Wasservorlage der Druckgasanstalt ist durch den Wasserverschluss am Eingang des Scrubbers ersetzt. Auch die Reinigung ist wesentlich vereinfacht, indem der Sägemehl-Reiniger, der sich auch schon bei Druckgasanlagen theilweise als entbehrlich erwiesen hat, ganz in Wegfall gekommen ist. Dafür ist bei den neueren Anlagen besondere Sorgfalt auf die Ausbildung der Scrubber verwendet. Schliesslich ist auch der Gasbehälter beseitigt worden, da er durch das Saugverfahren unnöthig geworden ist. Vom Scrubber geht das Gas geradewegs zu dem auch bei Druckgas nothwendigen Gaskessel, der die Stelle des bei Leuchtgasmotoren üblichen Gummibeutels vertritt, und von hier zum Motor. — Vor dem Anlassen des Motors muss der Generator, der vom Tage vorher noch in Glut steht, durch einen Handbläser angefacht werden, bis das den Generator durch den Schornstein verlassende Gas sicher brennt; es sind hierzu etwa 10 Minuten erforderlich. Während des Betriebes saugt der Motor beim Vorwärtsgang des Kolbens das Gas aus dem Gastopf, so dass in diesem ein Unterdruck von etwa 200 mm entsteht; in Folge dessen strömt während der andern Hübe des Viertaktes das Gas aus dem Scrubber nach, in dem Scrubber wird ein Unterdruck entsprechend den Widerständen der Leitung von etwa 100 mm Wassersäule erzeugt, und dieser Unterdruck genügt, um durch den Verdampfer und die Kohlenschicht hindurch neues Gas in den Scrubber zu saugen. Wenn man die Druckhöhen mit denen der Druckgasanlage vergleicht, so findet man, dass sie sämmtlich um rd. 200 mm verschoben sind; die Druckunterschiede innerhalb des Vorganges und damit dieser selbst, sind aber dieselben geblieben.

Fig. 45.

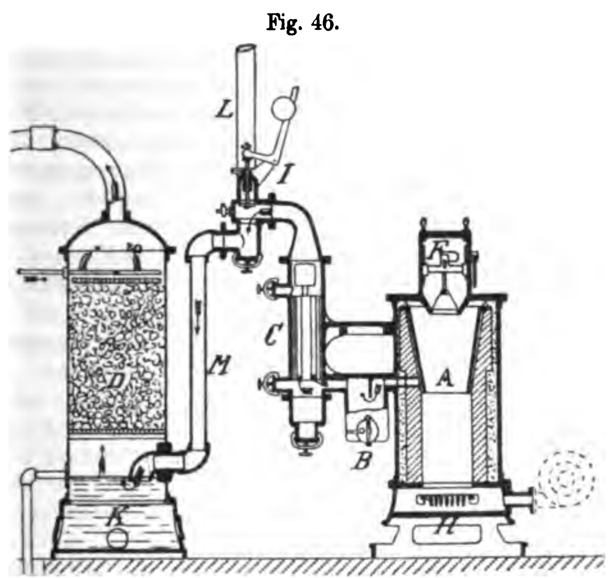



$e$, $e_1$ Gasabzugrohre.

S a u g g a s bespricht A. S t a u s (J. Gasbel. 1902, 517). Bei der bez. Anlage von B e n z ist der Schachtofen *A* (Fig. 46) mit feuerfesten

Steinen ausgemauert, hat im Untertheil *H* einen Rost mit Schlackenthüren, trägt oben einen Deckel mit Doppelverschluss *F*. Um sich von dem Zustand des Feuers stets überzeugen zu können, befindet sich am

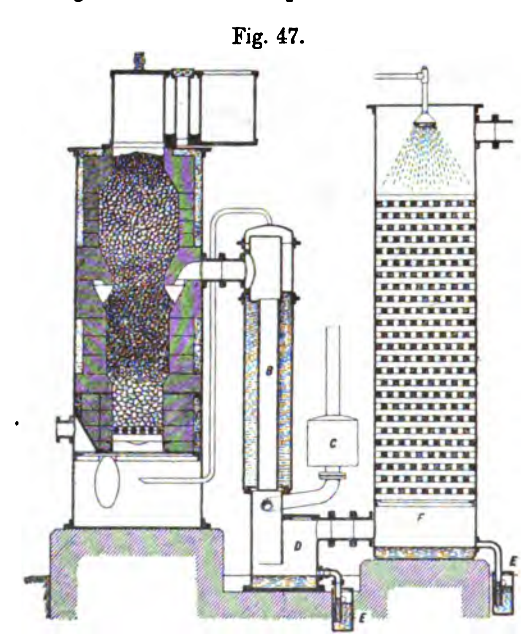
Fig. 46.




Deckel noch ausserdem ein kleines verschliessbares Glimmerfenster. Die in *A* entwickelten Gase ziehen in Folge der Saugwirkung des Motors durch einen Flugaschen-Abscheider in den als Rauchrohrkessel ausgebildeten Dampferzeuger *C* und geben hier einen Theil der fühlbaren Wärme an den Dampf ab. Der Dampferzeuger *C*, ebenso wie der Russabscheider *B* haben mehrere leicht zu bedienende Verschlüsse zur Beseitigung des angesammelten Staubes. Die Gase durchziehen nun das Wechselventil *I*, ziehen durch *M* in den Scrubber *D*. Das Rohr *M* endigt so in dem Scrubberuntersatz *K*, dass ein Wasserverschluss erzielt wird. Der Motor entnimmt sein Gas nicht direct dem Scrubber, sondern einem dazwischen geschalteten Gastopf. — Auf dem Roste des Schachtofens *A* wird ein Holzfeuer angezündet und, wenn dieses gut in Brand, durch den Doppelverschluss *F* Anthracit aufgefüllt. Gleichzeitig wird mit dem am Generator angebrachten kleinen Handventilator Luft durchgeblasen. Hierbei ist vorerst das Wechselventil so gestellt, dass die gebildeten Gase durch *L* in das Freie abziehen können. Sobald die oberste Schicht der Kohlen zu glühen beginnt, das Feuer also durchzubrennen im Begriffe ist, werden weitere Kohlen aufgegeben. Nach etwa 12 bis 15 Minuten ist das Gas „reif“ und kann an dem bei *I* seitlich angebrachten Hähnchen durch Anzünden probirt werden. Brennt es mit blauer Flamme, so wird *I* umgestellt und das Gas durch den Scrubber *D* und den Gastopf *E* so lange durchgeblasen, bis alle Luft

aus der Leitung vertrieben ist. Bei normalem Betrieb kann dieses Durchblasen unterbleiben, weil durch den Wasserverschluss in *K* in dem Scrubber und dem Gastopf stets gutes Gas zurückbleibt; der Motor kann sofort, nachdem das Gas „reif" befunden wurde, in Gang gesetzt werden. Kleinere Motoren werden von Hand angelassen, grössere mit Druckluft. Ein 40pferd. Motor z. B. erforderte von Beginn des Anheizens an Zeit: 12 Min., bis das Gas reif war, 3 Min. zum Durchblasen, somit 15 Min. im Ganzen bis zur Inbetriebsetzung. Nach weiteren 5 Min. konnte der Motor bereits mit seiner normalen Belastung laufen. Der Dampferzeuger *C* erhält sein Speisewasser ununterbrochen tropfenweise durch ein Rohr, entsprechend dem Verbrauch. Der Dampf wird unter den Rost geführt und hier mit der Luft durch die Kohlen gesaugt. Zur Ausrüstung des Verdampfers gehört noch ein Wasserstandsanzeiger und ein Sicherheitsventil, das bei 300 mm Wasserdruck abbläst. — Nach J. Pintsch wird der Schachtofen *A* (Fig. 47) durch die drehbare Füllöffnung mit Koks beschickt. Unter dem Rost mündet, ähnlich wie bei dem Taylor'schen System, das Dampfrohr aus dem Verdampfer *B*. Der Rost ist zur Beseitigung von Schlacke durch Thüren während des Betriebes zugänglich. In dem Gefäss *D*, das zugleich als Abschlusstopf dient, schlägt sich der gröbste Staub nieder und wird mit dem Ueberlaufwasser herausgewaschen. Die vollständige Kühlung und Reinigung des Gases geht in Condensator *F* und Sägespänreiniger vor sich. — Versuche bei einer Anlage von Benz & Cp. mit Anthracit von Herstal, Belgien: Der verwendete Anthracit hatte folgende Zusammensetzung:

Fig. 47.




| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 86,17 Proc. |
| Wasserstoff | 3,42 „ |
| Sauerstoff und Stickstoff | 3,38 „ |
| Schwefel | 0,92 „ |
| Asche | 4,99 „ |
| Wasser | 1,12 „ |
| Brennwerth | 7795 w. |

Der Saugdruck des Gases betrug, mit einem Wassermanometer gemessen, bei einem Aussetzer 250 mm und stieg mit den darauf folgenden Explosionen bis 265 mm, um dann bei dem nächsten Aussetzer wieder auf 250 mm zu sinken.

Gasanalysen ergaben:

| Zeit der Probeentnahme | 12 Stdn. 27 Min. | 1 Stde. 20 Min. | 2 Stdn. 32 Min. | 3 Stdn. 20 Min. | 3 Stdn. 45 Min. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlensäure | 3,2 | 3,7 | 2,4 | 2,2 | 2,7 |
| Sauerstoff | 0,4 | 0,6 | 1,0 | 0,7 | 0,4 |
| Kohlenoxyd | 24,6 | 24,2 | 24,9 | 24,9 | 24,7 |
| Wasserstoff | 9,8 | 10,7 | 11,0 | 10,7 | 11,3 |
| Methan | 1,6 | 2,1 | 2,3 | 2,1 | 2,5 |
| Stickstoff als Rest | 60,4 | 58,7 | 58,4 | 59,4 | 58,4 |

Der mittleren Zusammensetzung

| | | |
|---|---|---|
| Kohlensäure | 2,43 | Proc. |
| Sauerstoff | 0,70 | „ |
| Kohlenoxyd | 24,83 | „ |
| Wasserstoff | 11,00 | „ |
| Methan | 2,30 | „ |
| Stickstoff | 58,74 | „ |

entspricht ein Brennwerth von 1228 w. Für 1 cbm Gas waren 158 g Anthracit erforderlich, somit 85,8 Proc. der Brennwerth im Gase. Die Wärmebilanz der Motoranlage ergab:

| | | |
|---|---|---|
| Stündlich verfügbare Energie | 170 788 w | 100,00 Proc. |
| Chemische Energie im Gas | 146 536 „ | 85,80 „ |
| Wärmeabfuhr im Scrubber | 8 661 „ | 5,07 „ |
| Volumarbeit (0,86 Proc.) und Erwärmung des Gases (0,27 Proc.) | 1 930 „ | 1,13 „ |
| Wärme zur Sättigung des Gases mit Wasser | 1 655 „ | 0,97 „ |
| Strahlungs- und Leitungsverluste des Generators (als Restglied bestimmt) | 12 006 „ | 7,03 „ |
| Aequivalent der indicirten Arbeit | 40 063 „ | 23,46 „ |
| „ „ effectiven „ | 31 945 „ | 18,74 „ |
| „ „ Reibungsarbeit | 8 118 „ | 4,72 „ |
| Wärme im Motorkühlwasser | 46 419 „ | 27,18 „ |
| Wärme und kinetische Energie der Abgase, Strahlung und Leitungsverluste des Motors (als Restglied bestimmt). | 60 054 „ | 35,16 „ |

In der Gasmotorenfabrik Deutz (vgl. S. 101) verwandte man Anthracit von Langenbrahm folgender Zusammensetzung:

| | | |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 84,60 | Proc. |
| Wasserstoff | 3,49 | „ |
| Sauerstoff und Stickstoff | 3,97 | „ |
| Schwefel | 0,92 | „ |
| Asche | 5,82 | „ |
| Wasser | 1,20 | „ |
| Brennwerth | 7756 | w. |

Gasanalysen [1]) ergaben:

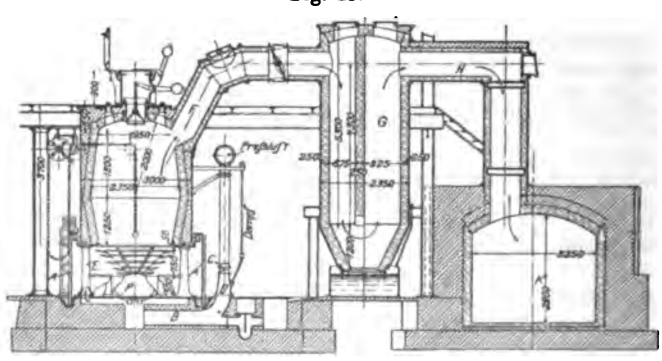
| | | |
|---|---|---|
| Kohlensäure | 5,8 | 5,5 |
| Sauerstoff | 0,7 | 0,5 |
| Kohlenoxyd | 22,0 | 23,3 |
| Wasserstoff | 17,0 | 17,4 |
| Methan | 1,8 | 2,0 |
| Stickstoff | 52,7 | 51,3 |

entsprechend:

| | w | Proc. | w | Proc. |
|---|---|---|---|---|
| Stündlich verfügbare Energie | 228 492 | 100,00 | 198 941 | 100,00 |
| Chemische Energie im Gas | 197 325 | 86,36 | 172 721 | 86,82 |
| Wärmeabfuhr im Scrubber | 20 207 | 8,84 | 17 766 | 8,93 |
| Volumarbeit (0,69 Proc. bez. 0,69 Proc.) und Erwärmung des Gases (— 0,07 bez. — 0,05 Proc.) | 1 417 | 0,62 | 1 273 | 0,64 |
| Wärme zur Sättigung des Gases mit Wasser | 1 394 | 0,61 | 1 313 | 0,66 |
| Strahlung und Leitungsverluste des Generators (als Restglied bestimmt) | 8 149 | 3,57 | 5 868 | 0,95 |
| für den Motor: | | | | |
| Aequivalent der indicirten Arbeit | 46 367 | 20,29 | 45 886 | 23,07 |
| „ „ effectiven „ | 41 112 | 17,99 | 40 998 | 20,61 |
| „ „ Reibungsarbeit | 5 255 | 2,30 | 4 888 | 2,46 |
| Wärme im Motorkühlwasser | 68 064 | 29,79 | 61 944 | 31,14 |
| Wärme und kinetische Energie der Abgase, Strahlungs- und Leitungsverluste des Motors | 82 894 | 36,28 | 64 891 | 32,61 |

Generatoranlage der Gutehoffnungshütte für das Martinwerk umfasst nach Frölich (Z. Ingen. 1902, 1610) 13 Poetter-Generatoren (Fig. 48). Der Schacht ist aus zwei abgestumpften Kegeln zu-

Fig. 48.



sammengesetzt und ruht auf einem von 8 Säulen getragenen Ringe, unter dem der sechseckige Rost in Form einer abgestumpften Pyramide

1) Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 4. Aufl., S. 76 (Stuttgart 1901).

angeordnet ist. Die Asche fällt durch den Rost auf die Platte *P* und kann nach Heben des Blechcylinders *A* entfernt werden. Dieser taucht während des Betriebes mit seinem unteren Rande in eine Wasserrinne und mit einem am oberen Rande angesetzten Ansatz in eine zweite Wasserrinne, so dass der Rostraum völlig abgeschlossen ist. Die von einigen am Ende der Generatorenreihe aufgestellten Gebläsen beschaffte Pressluft gelangt aus der gemeinsamen Pressluftleitung durch das Rohr *B*, in welchem eine Klappe *C* sitzt, und in das bei *D* aus einer besonderen Dampfleitung Dampf eingeleitet werden kann, unter die Platte *P*, steigt in den hohlen Säulen empor und tritt bei *E* durch Schlitze in den Säulen in den Raum unter dem Rost. In die Decke des Generators ist der Fülltrichter mit doppelten Verschlussdeckeln eingebaut, so dass beim Nachfüllen kein Gas entweichen kann; im Kreise um den Trichter herum sind eine Anzahl Stochlöcher angebracht. Das Gas zieht durch den Kanal *F* ab, der durch einen Schieber abgesperrt wird, wenn der Generator ausser Betrieb ist; es gelangt zunächst in den cylindrischen Schacht *G*, der durch eine Zwischenwand getheilt ist, so dass das Gas niedersinkt und in der andern Hälfte, die grösseren Querschnitt hat, mit geringerer Geschwindigkeit emporsteigt. Dabei soll sich der Staub absetzen und durch die Oeffnung in dem trichterförmigen Boden in das darunter befindliche Wassergefäss fallen. Das Gas gelangt dann weiter durch das Knierohr *H* in den Gaskanal *K*, der es zu den Oefen führt.

## Feuerungen.

Ventilanordnung für Regenerativöfen mit zwei Zugangsventilen für das Betriebsgas und zwei Abgangsventilen für die Abgase in umschaltbarer Verbindung mit einander von A. Fischer (D. R. P. Nr. 126 294) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zugangsventile in einem gemeinschaftlichen Gaskasten und die Abgangsventile in einem zweiten besonderen Gaskasten untergebracht und diese Gaskästen getrennt in beliebiger Entfernung von einander angeordnet sind.

Wechselventil für Regenerativ- und ähnliche Gasöfen desselben (D. R. P. Nr. 128 302) ist gekennzeichnet durch zwei drehbar in einander angeordnete, an beiden Enden für die Gasein- und Ausströmung offene und an zwei gegenüberliegenden Mantelstellen mit Durchzugsöffnungen nach und von dem Ofen versehene Cylinder, von denen der innere durch eine schräge Wand in zwei Theile getheilt ist, so dass durch Drehung des einen Cylinders um 180° die Ein- und Ausströmungsseite ohne Gasverluste gewechselt werden kann, während durch geringere Drehverschiebung die Durchzugsöffnungen beliebig verkleinert und ganz abgestellt werden können.

Nach dem Zusatz D. R. P. Nr. 128 327 besteht der äussere Cylinder aus zwei getrennten Scharmottekörpern, welche aussen von Platten

in nachstellbarer Verbindung mit einander zusammengehalten und dichtschliessend gegen den inneren Cylinder gedrückt werden.

Nach dem ferneren Zusatz D. R. P. Nr. 128 328 schliessen an die Oeffnungen *d* (Fig. 49 u. 50) des drehbaren Innencylinders *b* die Anschlussstutzen *w* für die Durchströmungskanäle dicht an, indem dieselben von Spiralfedern *x* beständig gegen die äussere Cylinderwand gepresst werden. Die Spiralfedern sind am Arme *y* der Stutzen *w* befestigt. Der Aussencylinder wird von Wänden *z* gebildet, die mittels Schrauben *1* an den Stutzen *w* lösbar befestigt sind und von dem Cylinder *b* etwas abstehen. Oben und unten treten sie jedoch mit umgebogenen Kanten dicht an den Cylinder *b* heran. In der Mitte bei *2* sind die Wände *z* getheilt und über einander verschiebbar. Ueber den Cylinderöffnungen *d* können auf den Stutzen *w* der Sicherheit wegen noch Sanddichtungen *3* befestigt sein. Unten läuft der Cylinder *b* wieder in der Sanddichtung *k* des Untersatzes *v*. Oben läuft derselbe auf dem Kugellager *h*, das auf der Gaskammer *4* mit der Zuströmungsöffnung *5* ruht. Die Gaskammer *4* ist auf einer festen Gussplatte *6* befestigt, die mit einem unteren Rand in die obere Sanddichtung *k* des drehbaren Cylinders *b* eingreift. Wenn der Cylinder *b* unter dem Einfluss der wechselnden Temperatur sich ausdehnt und zusammenzieht, so können dies die Stutzen *w* und die getheilten Wände *z* gleichfalls thun, wobei die Federn *x* den dichten Anschluss von *w* und *z* an *d* stets sichern, so dass beim Drehen des Cylinders *b* kein Gas verloren geht. Die Anschlussstutzen *w* sind mit den (nicht gezeichneten) Zu- und Abflusskanälen verschiebbar verbunden.

Fig. 49.

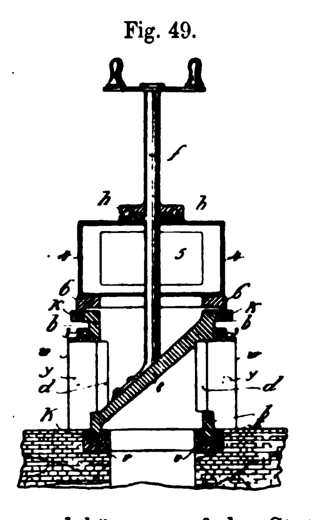
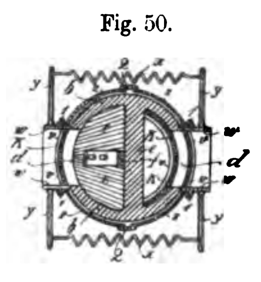


Fig. 50.



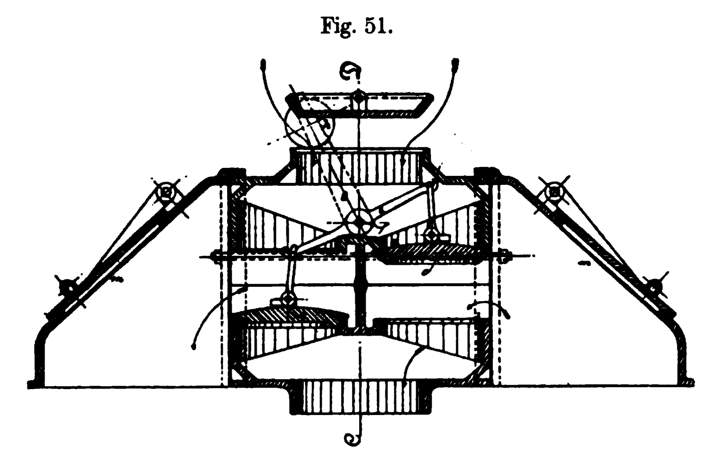
Dreh- und abhebbare Gas- und Luftumschaltvorrichtung mit in der Drehungsachse der Umschaltglocke erfolgender Gas- bez. Luftzuführung für Oefen mit abwechselnder Flammenrichtung von D. Turk (D. R. P. Nr. 133 652) ist dadurch gekennzeichnet, dass das zur Regelung des Luft- bez. Gaszutrittes dienende Ventil innerhalb der Umschaltglocke derart angeordnet ist, dass das Emporheben und Drehen der Glocke mittels des zur Bewegung des letzteren dienenden Gestänges erst erfolgen kann, nachdem das Ventil geschlossen ist.

Umsteuervorrichtung für Regenerativöfen von H. Kralemann (D. R. P. Nr. 128 275) ist dadurch gekennzeichnet,

dass in der Gasleitung ausser dem regelbaren Gasabsperrventil dicht vor der Umsteuerungsvorrichtung ein besonderes, von der letzteren abhängiges Gasabschlussglied (Ventil, Klappe, Schieber u. s. w.) angeordnet ist, welches beim Umsteuern, sobald der Gaskanal mit dem Abzugskanal (Essenkanal) in Verbindung tritt, selbstthätig geschlossen wird, und welches, sobald die Verbindung des Gaskanals nur mit dem Ofen wieder hergestellt ist, selbstthätig geöffnet wird, zum Zweck, Gasverluste zu vermeiden.

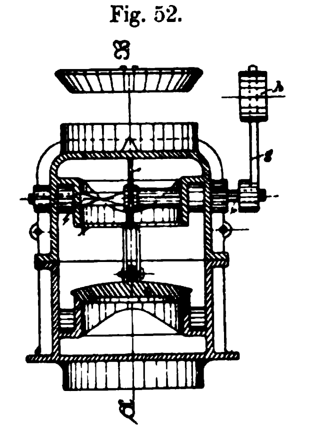
Umsteuerventil für Gase von C. Wicke (D. R. P. Nr. 133923). Zwei lose wagrecht hängende Ventilteller *c* (Fig. 51 u. 52) sind mit

Fig. 51.



Gehängen an einem Doppelhebel *e* aufgehängt; letzterer ist aus Stahlguss und auf einer in der oberen Ventilhälfte angeordneten kräftigen Drehachse *f* befestigt. Der eine Ventilteller *c* wird mittels Hebel *g* und darauf sitzendem Gegengewicht *h* fest oben gegen den Sitz *k* gedrückt, während das Gehänge am anderen unteren Ende des Doppelhebels *e* Spiel hat, so dass der untere Ventilteller *c* sich durch sein Eigengewicht fest auf seinen Sitz *i* legt und so abdichtet. Beim Umstellen des Hebels *e* geht der eine Teller *c* nach unten und der andere Teller *c* nach oben. — In der gezeichneten Stellung treten die Gase, von oben kommend, in das Ventil und wird ihnen durch die beiden Ventilteller *c* der Weg nach links unten gewiesen. Den Abgasen, welche von unten in das Ventil kommen, steht der Weg zuerst nach oben, dann an den Tellern *c* vorbei, nach

Fig. 52.



links unten frei, wie die Pfeile zeigen. Beim Umstellen der Teller *c* gehen die von oben kommenden neu einströmenden Gase nach rechts unten und die von unten kommenden Abgase zuerst nach oben, dann an den Tellern *c* vorbei, nach rechts unten. — Ein starkes Erglühen der Achse *f* ist ausgeschlossen, da sie in dem oberen Raum des Ventils liegt, wo sie nur von den Generatorgasen bez. von der Luft umspült wird. Da das Gehäuse weit genug ist, so können die Ventilteller *c* sich nach allen Seiten frei ausdehnen. Ferner können die Teller *c* aus den Oeffnungen *m* leicht herausgenommen werden. — Für ausserordentlich heiss gehende Oefen werden die Ventiltheile so eingerichtet, dass der untere Theil des Ventildeckels mittels eines Randringes in ein Wasserbad taucht, welches sich in einer U-förmigen Ausführung des unteren Ventilsitzes befindet.

Flamm-, Schmelz- u. s. w. Ofen von B. Talbot (D. R. P. Nr. 127 389) ist dadurch gekennzeichnet, dass das gekühlte Gehäuse des beweglichen Heizkanals mit dem Kühlgehäuse um die Oeffnung des festen Kanalaufbaues in Berührung steht, derart, dass der bewegliche Kanalaufbau durch Druckwasser- oder anderen Antrieb gehoben werden kann, um die Kühlgehäuse vor dem Herausziehen des Heizkanals zu trennen.

Umsteuerungsvorrichtung für Siemens-Martin-Oefen. Nach J. Czekalla (D. R. P. Nr. 134 538) wird vor der Herbeiführung des Wechsels in der Gaszuströmung zum Herde nicht nur der Gas- und der Luftzufluss abgesperrt, sondern auch der Essenzug. Es kann daher während der Umsteuerungsdauer weder Gas noch Luft in die Regeneratorkammer oder in den Essenkanal gelangen, noch kann durch den Essenzug äussere kalte Luft durch den Ofen gesaugt werden.

Fahrbares Gaszuführungs-Kniestück von C. Wiehage (D. R. P. Nr. 136 099) ist gekennzeichnet dadurch, dass es durch Drehung excentrischer Scheiben gehoben wird. Dadurch kann der Krümmer von einem einzigen Manne in wenigen Secunden gehoben und abgefahren werden. Bei Wassermangel oder sonstigen Störungen am Kessel ist es nothwendig, dass die Heizgase möglichst rasch vom Kessel abgesperrt werden. Dies geschieht am besten dadurch, dass die Gaszuleitungs-Kniestücke sofort entfernt werden. Die Bedienung einer Gaskesselbatterie geschieht meistens durch nur einen Mann, und kann dieser bei der vorbeschriebenen Einrichtung die Kniestücke allein und sofort entfernen.

Regelungsvorrichtung für die Abgase von Regenerativgasfeuerungen von C. Schlüter (D. R. P. Nr. 129 424) ist dadurch gekennzeichnet, dass zur Aenderung der Mündungsquerschnitte der von den Wärmespeichern zum Fuchs führenden Abgaskanäle an der Vereinigungsstelle derselben eine verstellbare Scheidewand angeordnet ist, mit der bei beliebiger Stellung der gleiche Gesammtquerschnitt für die abströmenden Gase freigehalten wird.

R a u c h v e r b r e n n u n g. Nach Angabe der M a s c h i n e n f a b r i k B a d e n i a (D. R. P. Nr. 127 189) befindet sich am Ende des Planrostes statt der Feuerbrücke ein Treppenrost, welcher mit glühender Kohle bedeckt ist. Damit die Rauchgase behufs Verbrennung durch diesen Treppenrost hindurchstreichen, wird demselben keine Unterluft zugeführt. — M. A r n d t (D. R. P. Nr. 134 819) will Secundärluft hinter dem Roste zuführen, — A. S t a h l (D. R. P. Nr. 129 197) Druckluft. — Nach R. D. B r e t t (D. R. P. Nr. 135 022) befindet sich im oberen Theil der Feuerung über der Feuerthür ein mit Druckluft gespeister Hohlkörper, welcher in verschiedenen Ebenen angeordnete Austrittsschlitze für die Luftstrahlen enthält. Die Schlitze sind so zu einander geneigt, dass eine Anzahl Luftstrahlen in Form dünner, über einander liegender Schichten erzeugt wird, welche über den auf dem Rost liegenden Brennstoff hinwegstreichen und sich kreuzen, sich aber in der Richtung des Abzuges nicht gegenseitig stören. — C. H. M a r t i n i (D. R. P. Nr. 132 227) schlägt eine Hohlrostfüllfeuerung vor. — B. L a n d é (D. R. P. Nr. 131 097) will die Rauchgase zu derselben Feuerung zurückführen, welche den Rauch entwickelt hat und C. E. G r i f f i n g (D. R. P. Nr. 131 633) will den Dampfkessel e l e k t r i s c h heizen (Rechnen schwach).

Auf eine Anzahl sonstiger patentirter Rost- und Feuerungsconstructionen muss lediglich verwiesen werden.

## Zündmittel.

Z ü n d h ö l z e r o h n e K o p f. Nach P. B e r g s o ë (D. R. P. Nr. 126 807) taucht man nach der bekannten Chloratimprägnirung die Zündhölzer in eine Lösung eines Alkalibleihyposulfits, insbesondere des Kaliumdoppelsalzes. Die Alkalibleihyposulfite sind complexe Verbindungen, Alkalisalze von der Säure $H_4Pb(S_2O_3)_3$, ebenso wie z. B. Ferrocyankalium das Kalisalz der Säure $H_4FeCy_6$ ist.

Z u r H e r s t e l l u n g v o n k o p f l o s e n Z ü n d h ö l z e r n empfiehlt P. S t r i c k e r (D. R. P. Nr. 129 327) die Anwendung eines Stoffes, der leicht, z. B. dadurch, dass man das Lösungsmittel der Lösung des Stoffes verdampft und den Stoff schwach erhitzt, derart verändert wird, dass er in einen unlöslichen Zustand übergeht oder einen unlöslichen Stoff von sonst entsprechenden Eigenschaften hinterlässt. Wenn die Hölzer dann mit einer solchen Lösung getränkt werden und diese beim Trocknen einen zur Entzündung des Holzes geeigneten Stoff, der unlöslich ist und daher Feuchtigkeit in nennenswerther Menge nicht anziehen oder sich über das Zündholz verbreiten kann, hinterlässt, so ist der Zweck erreicht. Ein solcher Stoff ist C u p r i t e t r a m m o n i u m c h l o r a t. Wenn man zu gemischten Lösungen von äquivalenten Mengen eines Chlorates und Kupfersalzes, z. B. $NaClO_3$ und $CuSO_4$ 5 aq., so viel Ammoniak gibt, dass auf jedes Atom Kupfer 2 Mol. Ammoniak kommen, so wird das Diaminsalz als grünlichblauer Niederschlag gefällt. Wenn

dieser in ebensoviel Ammoniak gelöst wird, bekommt man eine dunkelblaue Lösung des Cupritetrammoniumchlorates. Für genannten Zweck genügt es, Natrium- bez. Kaliumchlorat mit einer äquivalenten Menge von Kupfersulfat in so viel Ammoniakflüssigkeit zu lösen, dass auf jedes Atom Kupfer 4 Mol. Ammoniak kommen; die so erhaltene Lösung mit etwas überschüssigem Alkalichlorat wird dann direct benutzt. Wie die anderen Cupritetrammoniumsalze ist das Cupritetrammoniumchlorat in Wasser mit blauer Farbe löslich, verliert beim Abdampfen seiner Lösung und etwa ganz schwacher Erhitzung 2 Mol. Ammoniak und geht in die entsprechende Cupridiaminverbindung über. Diese Verbindung ist grün, unlöslich und eignet sich für diesen Zweck vorzüglich.

Auf allen Flächen entzündbares Zündhölzchen, dessen Zündköpfchen zur Vermeidung spontaner Entzündung mit einem Ueberzug aus Metallpulver versehen ist. Das Verfahren von Steiger (D. R. P. Nr. 129991) besteht darin, dass der Zündkopf des Streichholzes, so lange er noch feucht und in Folge dessen ganz ungefährlich ist, mit einem Metallpanzer versehen wird, welcher die empfindliche Zündmasse schützt. Das Ueberziehen mit Metall geschieht in einfacher Weise dadurch, dass man den noch feuchten Zündkopf in Metallpulver eintaucht, oder aber, dass man letzteres über den Zündkopf so aufstreut, dass er überall von dem Pulver getroffen wird. Die Metallschüppchen bleiben an der feuchten Zündmasse hängen und bilden nach dem Trocknen einen gut haftenden Ueberzug, den man gewünschten Falles auch glätten und poliren kann. Zur Panzerung verwendet man Metalle, Mischungen oder Legirungen von solchen in Pulver- oder Schuppenform. Gut eignet sich z. B. pulveriges Aluminium. Zum Ueberziehen von bereits trockenen Zündhölzchen taucht man diese zuerst in Wasser oder Klebstofflösung oder auch in geschmolzenes Wachs oder Paraffin ein und bringt sie alsdann mit dem Metallpulver in Berührung. Man kann dabei auch so verfahren, dass man in die Klebstofflösung oder in das geschmolzene Wachs oder Paraffin pulver- oder schuppenförmiges Aluminium in genügender Menge beimischt und die Zündköpfe dann in diese Mischung eintaucht.

Tannenholzdraht oder -Fourniere für die Zündholzfabrikation geeignet zu machen. Das Verfahren, durch welches der Harzgehalt des Tannenholzdrahtes vermindert werden soll, ohne dass letzterer für die folgende maschinelle Bearbeitung zu weich bez. zu spröde wird, von A. G. Haehre (D. R. P. Nr. 130919), besteht darin, dass man das Holz zweckmässig bei gewöhnlicher Temperatur in eine stark verdünnte Lösung von kaustischem Alkali, Soda oder Wasserglas eintaucht. — Herstellung von Zündstreifen von Grümer & Grimberg (D. R. P. Nr. 130076).

Zur Herstellung von Sturm-Zündhölzern werden nach F. M. Garber (Technol. 4, 2) 65 Th. Senegalgummi und 25 Th. Knochenleim in 235 Th. Wasser gelöst, darauf 275 Th. gepulvertes chlorsaures

**Kalium, 60 Th. Glaspulver, 25 Th. Gyps, 25 Th. Zinkweiss und 25 Th. Umbra zugesetzt. 75 Th. Weizenstärke werden mit 57 Th. Wasser gekocht, 6 Th. amorpher rother Phosphor, 80 Th. Cascarillwurzel, 50 Th. trockene gesiebte Sägespäne zugesetzt. Beide Mischungen werden zusammen durch eine Farbenmühle gegeben und die Zündhölzer etwa 2,5 cm tief hineingetaucht. Ist der Kopf gut ausgetrocknet, so wird derselbe nochmals mit gewöhnlicher schwedischer Zündmasse überzogen.**

Statistik s. am Schluss von Hüttenwesen.

II. Gruppe.

# Metallgewinnung.

## Eisen.

**Untersuchungsverfahren.** Zur Bestimmung des Eisens empfehlen F. Seiler und A. Verda (Chemzg. 1902, 803) das titrimetrisch-colorimetrische Verfahren mit Kaliumferrocyanid.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl mit Chromsäure hat F. Westhof (Stahleisen 1902, 553) den bekannten Apparat etwas abgeändert.

Zur Bestimmung von Silicium mischt C. Ramorine (Mon. sc. 1902, 18) 0,5 g gepulvertes Ferrosilicium in einem Platintiegel mit 10 g eines innigen Gemenges aus Natrium- und Kaliumcarbonat nebst 1 g Natriumperoxyd als Pulver. Man erhitzt langsam über der Flamme, um jedes Herausschleudern der Masse zu vermeiden. Ist die Zersetzung in kurzer Zeit beendet, so lässt man auf einer polirten Stahlplatte abkühlen, behandelt die Masse hierauf mit siedendem Wasser und danach mit verdünnter Salzsäure. Den Platintiegel wäscht man gut aus, trocknet ihn auf dem Wasserbade, nach Zugabe von 10 cc Salpetersäure und 2 g Kaliumchlorat. Man erhitzt schliesslich im Trockenschrank bei 110°, nimmt mit 20 cc reiner Salzsäure und 200 cc Wasser auf, lässt kochen, saugt an der Pumpe ab und wäscht mit heissem Wasser aus. Hierauf trocknet man und glüht im Platintiegel in der Muffel; man erhält vollkommen weisse Kieselsäure.

Zur maassanalytischen Phosphorbestimmung werden nach Klockenberg (Stahleisen 1901, 866) 1 g Roheisen oder 3 g Stahl in einem Erlenmeyerkolben von 500 cc Inhalt mit 60 cc Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. gelöst. Dann wird die kochend heisse Flüssigkeit mit 5 cc Kaliumpermanganatlösung versetzt und 3 Minuten lang gekocht, um vorhandene phosphorige Säure in Phosphorsäure überzuführen. Den entstandenen Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat löst man in 10 cc oxalsaurem Ammon, versetzt die Flüssigkeit mit 50 cc Ammoniumnitrat und 75 bis 100 cc Molybdänlösung, schüttelt kräftig 2 Minuten lang und lässt 10 Minuten an einem warmen Orte stehen.

Dann wird filtrirt, der Niederschlag in Natronlauge gelöst und der Natronüberschuss mit Schwefelsäure titrirt.

Schnelle Phosphorbestimmung. Nach K. Ramorine (Stahleisen 1902, 386) werden 0,5 g oder bei phosphorreichen Eisensorten 0,25 g in 40 cc Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) gelöst, auf 50 cc verdünnt, Kieselsäure und Graphit abfiltrirt, das Filtrat mit Chamäleon (10 g im Liter) oxydirt und das entstehende Mangansuperoxyd mit etwas Zucker reducirt. Man neutralisirt mit Ammoniak (50 Proc. $H_2O$), gibt 50 cc Molybdänlösung hinzu und erwärmt auf 80°. Der Niederschlag wird 5 Minuten geschüttelt, durch ein trockenes Filter abfiltrirt, 3mal mit 1proc. Salpetersäure und 0,1proc. Kaliumnitratlösung gewaschen. Filter und Niederschlag bringt man in den ursprünglichen Lösungskolben, löst den Niederschlag mit 10 cc Sodalösung (0,77 Proc.) und titrirt den Phosphor mit 2 Proc. Salpetersäure (normal). Zur Einstellung des Titers werden 0,062 (= 0,001 g Phosphor) bei 100° getrockneten Phosphormolybdates in 100 cc Sodalösung (normal) gelöst, Phenolphtaleïn zugesetzt und mit $\frac{a}{1}$-Salpetersäure titrirt. Die Differenz der verbrauchten Cubikcentimeter ergibt die von der Phosphorsäure neutralisirte Sodalösung.

Zur Bestimmung des Mangans in Eisen löst W. A. Noyes (J. Amer. 24, 243) die Probe in Salpetersäure, fällt das Mangan mit Brom als Dioxyd und bestimmt dieses mit Ferroammoniumsulfat maassanalytisch.

Zur Bestimmung des Mangans in Spiegeleisen ist nach Th. Hildreth (School. Min. 23, 27) das Gewichtsverfahren am genauesten. Die Fällung mit $(NH_4)_2HPO_4$ gibt auch ohne Ammonchlorid genaue Resultate. Bei der Ford-Williams-Methode ist es gleichgültig, ob $KClO_3$ oder $NaClO_3$ genommen wird. Titration nach Neutralisation mit Bicarbonat gibt zu hohe, mit Baryumcarbonat zu niedere und unsichere Resultate. Gegenwart von Chloriden ist bei der Titration unerwünscht, Salpeter- und Schwefelsäure sind gleich gut; namentlich in letzterer Lösung mit grossem Zinküberschuss wurden die besten Zahlen erhalten.

Zur Bestimmung von Arsen in Eisen empfiehlt G. Norris (J. Chemical 1902, 393) die Destillation mit Eisenchlorid und Salzsäure; Arsenchlorid destillirt über.

Calcium und Magnesium in Eisen. Nach Versuchen von A. Ledebur (Stahleisen 1902, 710) findet im Hochofen auch bei Darstellung reichen Siliciumeisens keine Aufnahme von Calcium oder Magnesium statt, das im Hochofen erzeugte Siliciumeisen ist auch nicht befähigt, Calcium aus dessen Carbid aufzunehmen, obschon es einen Theil des Kohlenstoffgehalts des Carbids sich anzueignen vermag.

Zur Bestimmung des Kupfers in Eisen lässt man nach H. Koch (Z. anal. 1902, 105) auf 100 g Stahlspäne 200 cc verdünnte Schwefelsäure von 30° Bé. bei gewöhnlicher Temperatur einwirken und

fügt, sobald die Reaction beendet ist, unter Erwärmen abermals 200 cc Schwefelsäure derselben Stärke hinzu. Um die Krystallisation der Sulfate zu vermeiden, wird der Lösung $^1/_2$ *l* Wasser hinzugesetzt; alsdann wird der unlösliche Rückstand abfiltrirt und nach dem Trocknen und Glühen in rauchender Salzsäure gelöst und die Lösung mit Schwefelsäure zur Trockne eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit je 20 cc Wasser und chlorfreier Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. auf, filtrirt die Lösung und bringt sie mit Wasser auf 120 cc. Nach Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Oxalsäurelösung wird die Flüssigkeit der Elektrolyse unterworfen, wobei die Stromstärke 0,06 Volt, die Stromdichte 0,094 Amp. auf 1 qdm beträgt. Bei der Kupferbestimmung im grauen kohlenstoffreicheren Roheisen genügt die Behandlung mit 400 cc Schwefelsäure nicht, um alles Eisen zu lösen, da dasselbe zum Theil von der graphitartigen Kohle eingehüllt wird. Man muss daher den in Schwefelsäure unlöslichen Theil nach erfolgter Filtration in das Becherglas zurückspritzen und noch einmal mit 200 cc Schwefelsäure von 30° Bé. behandeln, d. h. etwa $^1/_2$ Stunde erhitzen.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Schwefels in Roheisen empfiehlt W. G. Lindlay (School. Min. 23, 24) die Methylenblaureaction. Nach Th. Naske (Stahleisen 1902, 334) ist das Verfahren unbrauchbar.

Zur Bestimmung von Molybdän übergiesst F. Kopp (J. Amer. 1902, 186) 0,5 g Molybdänstahl mit 2 cc Schwefelsäure (spec. Gew. 1,58) und 12 cc Wasser. Wenn vollständige Lösung eingetreten ist, dampft man über dem Bunsenbrenner ab, bis weisse Dämpfe entweichen, dann lässt man erkalten, gibt 30 g geschmolzenes saures schwefelsaures Kalium hinzu, lässt die Temperatur langsam bis zu lebhaftem Glühen steigen und erhält diese Temperatur, bis die Probe durchaus geschmolzen ist, was gewöhnlich 10 bis 15 Minuten erfordert. In der Lösung der Schmelze wird das Molybdän bestimmt.

Analyse des Eisens. Nach F. Bischoff (Stahleisen 1902, 719 u. 1036) kann man gute Durchschnittsproben erhalten, wenn man von dem zu untersuchenden Material mehrere Stäbe, Blöcke oder Masseln an verschiedenen Stellen mittels der Kaltsäge, der Dreh-, Hobel- oder Stossbank quer durchschneidet und die gut gemengten Späne zu Analysen abgibt. Dieses Verfahren ist aber wegen Entwerthung vielen Materials etwas kostspielig. Man begnügt sich daher in der Regel mit dem Anbohren an verschiedenen Stellen. Man nehme eine so grosse Menge Probematerial ab, dass man mit voller Sicherheit für alle davon zu fertigenden Analysen ausreicht, denn wenn man zum zweiten Male Probe nehmen muss, fällt dieselbe nicht ganz übereinstimmend mit der zuerst genommenen aus. Bei der Vertheilung der Einzelproben an die verschiedenen Laboratorien müssen die relativen Mengen von groben und feinen Spänen und Pulver dieselben bleiben. Die feinen Späne drängen beim Schütten auf einen Haufen nach unten, während die

groben vorzugsweise oben hin kommen. Man soll ferner nicht zu kleine Einwagen nehmen. Für die Vereinfachung der Berechnung ist die Verwendung besonderer Gewichtsstücke zu empfehlen. Die am meisten in Gebrauch stehenden Gewichte sind folgende:

| Bezeichnung der Gewichte | | | Einwage |
|---|---|---|---|
| Element | Multiplicator | zu bestimmen als | |
| Al | 5 | $Al_2O_3$ | 10,679 g |
| As | 5 | $Mg_2As_2O_7$ | 9,677 |
| C | 5 | $CO_2$ | 5,454 |
| Cr | 20 | $Cr_2O_3$ | 3,431 |
| Cu | 10 | $Cu_2S$ | 7,985 |
| Mn | 20 | $Mn_3O_4$ | 3,603 |
| Mo | 10 | $MoS_3$ | 4,999 |
| Ni | 5 | NiO | 7,866 |
| P | 2 | $Mg_2P_2O_7$ | 13,964 |
| S | 2 | $BaSO_4$ | 6,867 |
| Si | 10 | $SiO_2$ | 4,667 |
| Ti | 10 | $TiO_2$ | 6,116 |
| W | 20 | $WO_3$ | 3,965 |

**Höchstzulässige Abweichungen bei genauen Betriebs-Analysen.**

| Bei gefundenem Gehalt in Procent über — bis | Höchstzulässige Abweichungen C | As Cu P S und Si | Al Cr Mn Mo Ni u. W |
|---|---|---|---|
| 0,000 — 0,008 | 0,002 | 0,001 | 0,002 |
| 0,008 — 0,015 | | 0,002 | 0,003 |
| 0,015 — 0,025 | | 0,002 | 0,003 |
| 0,025 — 0,050 | 0,003 | 0,003 | 0,004 |
| 0,050 — 0,075 | 0,003 | 0,004 | 0,006 |
| 0,075 — 0,100 | 0,004 | 0,004 | 0,006 |
| 0,100 — 0,125 | 0,004 | 0,005 | 0,007 |
| 0,125 — 0,150 | 0,005 | 0,006 | 0,007 |
| 0,150 — 0,175 | 0,005 | 0,006 | 0,008 |
| 0,175 — 0,200 | 0,006 | 0,007 | 0,009 |
| 0,200 — 0,250 | 0,007 | 0,008 | 0,011 |
| 0,250 — 0,300 | 0,008 | 0,009 | 0,013 |
| 0,300 — 0,350 | 0,009 | 0,010 | 0,015 |
| 0,350 — 0,400 | 0,010 | 0,012 | 0,017 |
| 0,400 — 0,450 | 0,011 | 0,014 | 0,019 |
| 0,450 — 0,500 | 0,012 | 0,016 | 0,021 |
| 0,500 — 0,600 | 0,013 | 0,019 | 0,025 |
| 0,600 — 0,700 | 0,015 | 0,022 | 0,029 |
| 0,700 — 0,800 | 0,017 | 0,025 | 0,033 |
| 0,800 — 0,900 | 0,019 | 0,028 | 0,037 |
| 0,900 — 1,000 | 0,020 | 0,030 | 0,040 |
| bei mehr als 1,000 | 2 Proc. | 3 Proc. | 4 Proc. |
| | des gefundenen Gehaltes. | | |

Bei Bestimmung des Kohlenstoffes kann man die Späne mit Jod lösen, doch muss jede bemerkbare Wärmeentwickelung vermieden werden.

Dies erreicht man dadurch, dass man die Späne an einer Seite eines Becherglases an den Rand schüttet, das Jod ebenfalls an den Rand, aber an der entgegengesetzten Seite, so dass beides sich nicht direct berührt. Die im Wasser suspendirten staubförmigen Theile Jod leiten den Lösungsprocess ein, und da Jod in Jodeisen löslich ist, verläuft die Lösung von selbst weiter bis zum Schluss. Zu der angegebenen Einwage sind 30 g Jod und anfänglich 110 cc Wasser erforderlich. Die Lösung ist in 20 bis 22 Stunden beendet. Man setzt vor dem Filtriren durch Asbest noch 150 cc Wasser zu, um dünnere Flüssigkeit zu erhalten. Gutes Auswaschen ist wesentlich, zuerst mit warmem Wasser, dann mit Jodkalium-Lösung 1 : 10, dann wieder zweimal mit warmem Wasser, endlich vier- bis fünfmal mit Alkohol. Dann wird im Sauerstoff verbrannt.

Für die Bestimmung des Schwefels erfolgt die Auflösung mit Jod in derselben Weise, wie bei Kohlenstoff angegeben wurde.

Prüfung von Eisen und Stahl an eingekerbten Stücken bespricht M. Rudeloff (Stahleisen 1902, 374).

Prüfung, Beurtheilung und Eintheilung von Giessereiroheisen. West (Stahleisen 1902, 319) empfiehlt Giessereiroheisen lediglich auf Grund der Analyse in 10 Stufen einzutheilen und zu benennen. Diese Stufen sollten im Siliciumgehalt um 0,25 Proc. und im Schwefelgehalt um 0,01 Proc. abweichen und mit 3 Proc. Silicium und 0,01 bis 0,02 Proc. als Nr. I beginnen.

Chemische Analyse bei der Materialprüfung. O. Knaudt (Z. Ingen. 1902, 1746) behauptet, dass der derzeitige Stand der chemischen Wissenschaft in Deutschland nicht so ist, dass man sie bei Abnahme der Erzeugnisse unserer Hütten- und Walzwerksindustrie benutzen kann. (Knaudt scheint von „chemischer Wissenschaft" eine sonderbare Vorstellung zu haben.)

Eisenanalysen von E. Groschuff (Z. Ingen. 1902, 1532 u. 1865) werden richtig gestellt.

Zur Bewerthung von Eisenerzen ist nach C. Rosambert (Stahleisen 1902, 503) nicht nur der Eisengehalt, sondern auch der an Kalk und Kieselsäure zu berücksichtigen.

Der Werth eines Eisenerzes ist nach B. Osann (Stahleisen 1902, 1033) zunächst abhängig von den Gestehungskosten für die aus demselben erzeugte Tonne Roheisen. Dieselben können gegliedert werden in 1. Erzkosten, 2. Kosten des Zuschlagsmaterials, 3. Kokskosten, 4. Gedinglöhne, 5. Ausgaben für Dampferzeugung und Maschinen, 6. Allgemeine Unkosten aller Art.

Analysen des General-Probiramtes in Wien, mitgetheilt von E. Priwoznik (Bergh. J. 1902, 420).

Brauneisenstein (bei 100° getrocknet), I aus Jazevac, II aus Jasle und III aus Litica; die ersteren zwei untersucht von L. Schneider, das letztangeführte untersucht von G. Hattensaur.

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Eisenoxyd . . . . | 77,71 | 78,20 | 77,86 |
| Manganoxyduloxyd. . | 2,65 | 4,65 | 2,63 |
| Kupferoxyd . . . . | 0,006 | 0,02 | 0,006 |
| Thonerde . . . . . | 2,14 | 0,45 | 0,22 |
| Calciumoxyd . . . . | 0,20 | 0,25 | 0,40 |
| Magnesiumoxyd . . . | 0,39 | 0,79 | 0,28 |
| Phosphorsäure . . . | 0,07 | 0,02 | 0,02 |
| Schwefelsäure . . . | 0,09 | 0,14 | 0,37 |
| Kieselsäure . . . . | 7,20 | 2,00 | 7,95 |
| Glühverlust . . . . | 9,64 | 13,53 | 10,35 |

Brauneisenstein (bei 100° getrocknet), I von der Grube Drencovac, untersucht von L. Schneider; II vom Hugostollen, untersucht von G. Hattensaur.

| | I | II |
|---|---|---|
| Eisenoxyd . . . . . . . . . | 69,71 | 73,45 |
| Eisenoxydul . . . . . . . . | — | 11,28 |
| Manganoxyduloxyd . . . . . | 3,65 | Spuren |
| Kupferoxyd . . . . . . . . | 0,04 | 0,006 |
| Thonerde . . . . . . . . . | 1,95 | 0,18 |
| Calciumoxyd . . . . . . . . | 5,85 | 1,60 |
| Magnesiumoxyd . . . . . . | 0,36 | 0,11 |
| Phosphorsäure . . . . . . | 0,05 | 0,552 |
| Schwefelsäure . . . . . . . | 0,04 | 1,85 |
| Kieselsäure . . . . . . . . | 4,00 | 5,30 |
| Glühverlust . . . . . . . . | 14,50 | 5,65 |

Weisses Roheisen von Globotschnig in Eisnern; untersucht von L. Schneider.

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . . | 4,110 |
| Silicium . . . . . . . . . | 0,080 |
| Phosphor . . . . . . . . | 2,484 |
| Schwefel . . . . . . . . | 0,019 |
| Mangan . . . . . . . . . | 2,160 |
| Kupfer . . . . . . . . . | 0,017 |
| Eisen aus dem Abgange . . | 91,130 |

Schienenstahl von Kladno, I, II, III und IV eingesendet von der k. k. Staatsbahn-Direction in Wien; untersucht von L. Schneider.

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 0,611 | 0,531 | 0,532 | 0,485 |
| Silicium . . . . | 0,014 | 0,023 | 0,014 | 0,014 |
| Phosphor . . . | 0,053 | 0,050 | 0,054 | 0,026 |
| Mangan . . . . | 0,728 | 0,679 | 0,636 | 0,593 |

Martinflusseisen (Schienenstahl), eingesendet von derselben Eisenbahn-Gesellschaft; untersucht von L. Schneider und F. Lipp.

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 0,706 | 0,690 | 0,536 | 0,533 |
| Silicium . . . . | 0,082 | 0,077 | 0,096 | 0,093 |
| Phosphor . . . | 0,047 | 0,047 | 0,032 | 0,031 |
| Mangan . . . . | 0,693 | 0,682 | 0,780 | 0,691 |

Roheisenanalysen. Die Niederrheinische Hütte hatte in Düsseldorf 50 Roheisenproben ausgestellt folgender Zusammensetzung (vgl. Stahleisen 1902, 893):

| Eisenproben | Si Proc. | C Proc. | Mn Proc. | S Proc. | P Proc. |
|---|---|---|---|---|---|
| Hämatit, grobkörnig | 4,43 | 3,9 | 0,95 | 0,022 | 0,079 |
| „ „ | 3,43 | 3,8 | 0,98 | 0,020 | 0,077 |
| „ „ | 2,54 | 3,6 | 0,93 | 0,020 | 0,080 |
| „ feinkörnig | 1,87 | 3,5 | 0,86 | 0,028 | 0,075 |
| „ hellgrau | 1,12 | 3,0 | 0,85 | 0,036 | 0,079 |
| „ phosphorarm | 3,06 | 3,8 | 1,15 | 0,019 | 0,046 |
| „ „ | 2,32 | 3,7 | 1,20 | 0,025 | 0,047 |
| „ „ | 1,70 | 3,6 | 1,05 | 0,034 | 0,042 |
| Giessereieisen, grobkörnig | 3,10 | 3,8 | 0,73 | 0,021 | 0,730 |
| „ „ | 2,30 | 3,7 | 0,79 | 0,020 | 0,450 |
| „ „ | 1,99 | 3,7 | 0,84 | 0,022 | 0,380 |
| „ Nr. III in Coquillen | 1,90 | 3,6 | 0,73 | 0,025 | 0,490 |
| „ feinkörnig | 0,93 | 3,3 | 0,63 | 0,032 | 0,53 |
| „ Luxemburg., grobk. | 2,24 | 3,6 | 0,79 | 0,028 | 1,53 |
| Eglington Nr. I | 1,93 | 3,7 | 1,88 | 0,012 | 0,86 |
| Thomaseisen, spiegelig | 0,49 | — | 3,35 | 0,032 | 2,11 |
| „ strahlig | 0,32 | — | 2,21 | 0,038 | 2,05 |
| Puddeleisen, grauspiegelig | 1,05 | 3,60 | 4,19 | 0,050 | 0,25 |
| „ Nr. I spiegelig | 0,47 | 3,50 | 3,45 | 0,05 | 0,27 |
| „ „ II hochstrahlig | 0,42 | 3,20 | 2,10 | 0.08 | 0,40 |
| „ „ III strahlig | 0,31 | 2,40 | 1,65 | 0,10 | 0,59 |
| „ „ IV mattstrahlig | 0,25 | 2,40 | 1,02 | 0,12 | 0,65 |
| Stahleisen, Grauspiegel | 1,01 | 4,30 | 6,38 | 0,024 | 0,079 |
| „ Spiegel | 0,50 | 4,10 | 4,21 | 0,036 | 0,082 |
| Ferrosilicium | 10,45 | 1,83 | 0,96 | 0,019 | 0,12 |
| „ | 12,32 | 1,45 | 0,99 | 0,021 | 0,13 |
| „ | 13,10 | 1,61 | 1,12 | 0,016 | 0,11 |
| „ | 14,56 | 1,20 | 1,05 | 0,014 | 0,10 |
| „ | 15,28 | 1,19 | 1,30 | 0,015 | 0,11 |
| „ | 17,06 | 1,10 | 1,23 | 0,019 | 0,13 |
| Silicospiegel | 10,68 | 1,30 | 19,38 | 0,025 | 0,12 |
| „ | 10,51 | 1,1 | 24,48 | 0,020 | 0,12 |
| „ | 11,49 | 1,0 | 23,41 | 0,019 | 0,13 |
| „ | 12,70 | 1,1 | 22,36 | 0,025 | 0,12 |
| „ | 13,18 | 1,2 | 19,19 | 0,022 | 0,14 |
| „ | 14,65 | 1,1 | 20,51 | 0,018 | 0,14 |
| Spiegeleisen | 0,65 | 5,6 | 30,83 | — | 0,12 |
| „ | 0,60 | 5,5 | 32,30 | — | 0,13 |
| „ | 0,72 | 5,9 | 35,71 | — | 0,13 |
| „ | 1,10 | 5,9 | 40,66 | — | 0,14 |
| „ | 1,01 | 6,2 | 45,30 | — | 0,15 |
| Ferromangan | 1,05 | 6,0 | 50,91 | — | 0,23 |
| „ | 0,65 | 6,8 | 55,20 | — | 0,25 |
| „ | 0,81 | 6,6 | 60,34 | — | 0,28 |
| „ | 0,73 | 6,7 | 65,82 | — | 0,23 |
| „ | 0,96 | 6,6 | 70,15 | — | 0,23 |
| „ | 0,87 | 6,9 | 75,68 | — | 0,25 |
| „ | 0,72 | 7,2 | 80,61 | — | 0,27 |
| „ | 1,40 | 7,1 | 85,37 | Fe = 6,0 | 0,25 |

Analysen russischer Hüttenproducte von Gervais und Tichomirow (Gorny Journ.; Berghzg. 1902, 351).

Schlacken von der Eisenverhüttung.

| | I | II | III | IV | V | VI |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Eisen (Gesammtgehalt) | 9,80 | 2,29 | 50,11 | 63,31 | 48,7 | 0,77 |
| Kieselsäure | 56,22 | 70,49 | 31,47 | 11,07 | 33,24 | 52,11 |
| Eisenoxyd | . | . | . | . | 9,30 | 1,10 |
| Eisenoxydul | 11,74 | 2,94 | 64,57 | 81,79 | 52,77 | . |
| Manganoxyd | . | . | . | . | 0,24 | 1,82 |
| Manganoxydul | 3,94 | 3,79 | 0,24 | 2,06 | . | . |
| Thonerde | 6,92 | 8,30 | 0,75 | 0,94 | 3,02 | 14,02 |
| Calciumoxyd | 11,98 | 9,04 | 1,32 | 0,84 | 1,52 | 21,51 |
| Magnesiumoxyd | 7,30 | 3,43 | 0,25 | 0,09 | 0,41 | 6,65 |
| Metallisches Eisen | 0,67 | . | . | . | 1,15 | . |
| Phosphorsäureanhydrid | 0,09 | 0,09 | 0,25 | 3,12 | 0,37 | Spuren |
| Schwefelsäureanhydrid | . | . | . | . | . | . |
| Schwefel | 0,09 | . | Spuren | 0,01 | 0,05 | 0,08 |
| Jahr der Analyse | 1889 | 1891 | 1891 | 1891 | 1897 | |

Nr. I Hochofenschlacke aus dem Ischewski-Werke (District Ardatoff). Nr. II Hochofenschlacke. Nr. III Schlacke aus dem Puddelofen und Nr. IV Schlacke aus dem Schweissofen der Taschinski-Werke. Nr. V Schlacke aus dem Schweissofen der Werke Abamelek-Lazareff (Ural). Nr. VI Schlacke aus den Newjanski-Werken.

Gusseisen.

| | I | II | III | IV | V | VI | VII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mangan | 1,570 | 0,180 | 0,216 | 1,448 | 0,706 | 0,340 | 0,333 |
| Gesammtkohlenstoff | 3,360 | 4,124 | 4,186 | 3,882 | 3,300 | 4,830 | 3,977 |
| Graphit | 2,590 | 3,626 | 3,608 | 3,522 | 3,030 | 3,470 | 3,213 |
| Chemisch geb. Kohlenstoff | 0,770 | 0,598 | 0,578 | 0,360 | 0,270 | 1,360 | 0,764 |
| Silicium | 0,890 | 1,056 | 1,073 | 2,009 | 2,081 | 1,070 | 1,033 |
| Phosphor | 0,430 | 0,043 | 0,040 | 0,248 | 0,213 | 0,280 | 0,028 |
| Schwefel | 0,060 | 0,043 | 0,026 | 0,160 | 0,076 | 0,008 | Spuren |
| Eisen | . | . | . | . | . | . | . |
| Jahr der Analyse | 1894 | 1894 | 1894 | 1895 | 1897 | 1897 | 1892 |

Nr. I Roheisen aus dem Swjatnawolozkski-Werke. Nr. II Roheisen aus Ermakerz. Nr. III Roheisen aus Keschemerz. Nr. IV Roheisen aus den Noworossiski-Werken. Nr. V Giessereiroheisen der Dudinski-Eisenhütte. Nr. VI Giessereiroheisen aus dem Kamenski-Werke. Nr. VII Roheisen aus dem Inserski-Werke.

Analysen von russischem Stahl.

| | I | II | III | IV | V | VI | VII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 0,260 | 0,398 | 0,06 | 0,840 | 0,320 | 0,345 | 0,331 |
| Silicium . . . . . . | 0,080 | 0,112 | 0,04 | 0,570 | 0,229 | 0,274 | 0,038 |
| Mangan . . . . . . | 1,240 | 1,340 | 0,130 | 0,520 | 0,741 | 0,584 | 0,504 |
| Phosphor . . . . . . | 0,110 | 0,073 | 0,040 | 0,460 | 0,088 | 0,013 | 0,060 |
| Schwefel . . . . . . | . | 0,018 | 0,060 | 0,040 | 0,0426 | 0,009 | 0,014 |
| | | | | | Ni 3,160 | | Ni 2,040 Cu 0,030 |
| Jahr der Analyse | 1877 | 1891 | 1889 | 1891 | 1891 | 1896 | 1897 |

Nr. I und II Stahl aus dem Ssormoffski-Werke. Nr. III Stahl der Putiloffski-Werke. Nr. IV Eisenbahnschiene aus den Demidoffski-Werken. Nr. V Stahl vom Marineamt. Nr. VI Stahlguss des Newski-Werkes. Nr. VII Stahl aus dem Obuchoffski-Werke.

Eisenbahnschienen.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 0,335 | 0,329 | 0,600 | 0,357 | 0,248 | 0,330 | 0,777 | 0,504 |
| Silicium . . . . | 0,049 | 0,076 | 0,051 | 0,045 | 0,037 | 0,097 | 0,063 | 0,034 |
| Mangan . . . . | 0,311 | 0,346 | 0,699 | 0,581 | 0,342 | 0,788 | 0,785 | 0,663 |
| Phosphor . . . | 0,073 | 0,069 | 0,086 | 0,072 | 0,082 | 0,038 | 0,050 | 0,059 |
| Jahr der Analyse | 1892 | 1892 | 1892 | 1892 | 1897 | 1892 | 1892 | 1892 |
| Werke | Demidoffski-Werke | | Kataw-Iwanoffski-Werke | | | Juschno-Alexandroffski-Werke | | |

Eisenbahnschienen (Fortsetzung).

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 0,278 | 0,530 | 0,386 | 0,347 | 0,658 | 0,414 |
| Silicium . . . . . | 0,133 | 0,222 | 0,188 | 0,145 | 0,239 | 0,043 |
| Mangan . . . . . . | 0,836 | 1,194 | 1,258 | 1,181 | 1,238 | 0,408 |
| Phosphor . . . . . | 0,084 | 0,022 | 0,030 | 0,072 | 0,060 | 0,046 |
| Werke | Brjanski-Werke (1892) | Huta Bankowa-Werke (1898) | | Putiloffski-Werke (1898) | | Nischne-Tagilski-Werke (1894) |

Krankheitserscheinungen im Eisen bespricht E. Heyn (Z. Ingen. 1902, 1115). Wird kohlenstoffarmes Flusseisen bei Wärmegraden über 1000° geglüht, so wird bei genügend langer Glühdauer die Biegezahl (Bz) kleiner. Diese Verringerung ist um so erheblicher und zeigt sich nach um so kürzerer Zeit, je höher der Glühgrad $T$ liegt. Der geringste bisher beobachtete Werth für Bz liegt bei 0 bis $^1/_2$. Die gekerbten Stäbchen brachen unter dem Schlag des Hammers glatt ab, bevor

eine Biegung von 45° erreicht war. Dieser Werth von Bz entspricht ungefähr dem sprödesten Zustand, der bisher beobachtet wurde. Durch geeignete Wahl von Glühgrad und Glühdauer ist man an der Hand des Schaubildes im Stande, dem Eisen innerhalb der Grenzen Bz = 3,5 bis $^1/_2$ jede beliebige Biegezahl zu verleihen, es also in einen beliebigen Grad der Sprödigkeit zu versetzen. Anhaltendes, z. B. 14 Tage andauerndes Glühen zwischen 700 und 850° ergab keine Verminderung der Biegezahl Bz. Für das Eisen S 660, das im gewalzten Zustand vorlag, wurde durch diese Behandlung die Biegezahl sogar von 3,5 auf 4 erhöht. — Durch geeignetes Glühen lässt sich die durch Ueberhitzung erzielte Sprödigkeit wieder beseitigen. Ist die Glühdauer nur kurz, z. B. $^1/_2$ Stunde, so muss unbedingt der Wärmegrad 900° überschritten werden, wenn das Glühen die Biegezahl wieder steigern soll; bei langer Glühdauer dagegen, z. B. bei sechstägigem Glühen, kann auch schon bei Wärmegraden zwischen 700 und 850° die gleiche Wirkung erzielt werden. Bemerkenswerth ist, dass bei der Temperatur 1100°, bei welcher genügend langer Glühdauer bereits Ueberhitzung erzielt werden konnte, bei kurzer Wiedererhitzung der überhitzten Proben die Sprödigkeit wieder beseitigt wird. — Wird ein Flusseisen, welches längere Zeit bei genügend hohem Wärmegrad *T* geglüht war, so dass es bei ungestörter Abkühlung Sprödigkeit zeigen würde, während der Abkühlung von *T* bis etwa auf helle Rothglut mechanisch bearbeitet (geschmiedet oder gewalzt), so zeigt es im kalten Zustand keine Sprödigkeit. Durch diese Bearbeitung wird somit die Wirkung des Ueberhitzens beseitigt. — Der Bruch überhitzten Flusseisens zeigt meist grobes Korn, wenn dies auch nicht unbedingt der Fall zu sein braucht. Kerbt man z. B. die Stäbchen nicht an und biegt sie unter ruhiger Belastung hin und her, so erhält man feines Bruchkorn; wie ja überhaupt das Bruchkorn wesentlich von der Art, wie der Bruch herbeigeführt wurde, abhängig ist. — Auch die Geschwindigkeit der Abkühlung des Stoffes von der Ueberhitzungstemperatur *T* hat auf die Grösse des Bruchkornes einen Einfluss. Es sei als Beispiel folgende Versuchsreihe herausgegriffen:

Flusseisen S 660 in 32$^1/_2$ Minuten auf 1450° erhitzt.

| | Biegezahl Bz | Bruchkorn |
|---|---|---|
| a) langsam im Ofen abgekühlt . . . . . . | 0 bis $^1/_2$ | sehr grob |
| b) schnell an der Luft abgekühlt . . . . . | 0 „ $^1/_2$ | weniger grob |
| c) in Wasser von 21° abgeschreckt . . . . | 1$^1/_2$ | matt |

Weiterhin kann ein Eisen, welches z. B. 14 Tage bei Temperaturen zwischen 700 und 850° geglüht wurde, und dessen Biegezahl sehr hoch, bei 4 liegt, sehr grobkörnigen Bruch aufweisen, wenn man durch stärkere Kerbung, beispielsweise von beiden Seiten des Stabes, plötzlichen Bruch erzeugt. Hier hat man dann die beiden Gegensätze: geringste Sprödigkeit und sehr grobkörnigen Bruch, unmittelbar neben einander. — Die einzelnen Krystallkörner, aus denen sich das Eisen aufbaut und die unter dem Mikroskop nach geeigneter Aetzung erkennbar werden, sind im Zustande der Ueberhitzung ebenfalls oft von erheblichen Abmessungen.

Indessen darf dies durchaus nicht als allein ausschlaggebend für die Feststellung der Ueberhitzung betrachtet werden. Auf die Grösse der Eisenkörner hat ausser der Erhitzung auch die Art der Abkühlung einen wesentlichen Einfluss. Schnelle Abkühlung von dem die Ueberhitzung bedingenden Wärmegrade bringt feine Eisenkörner hervor, ohne dass die Sprödigkeit erheblich gemildert würde. Anderseits kann man durch andauerndes Erhitzen zwischen 700 und 800° (z. B. 14tägiges Glühen) das Flusseisen in einen Zustand versetzen, in dem es unter dem Mikroskop sehr grobe Körner zeigt, ohne dass Sprödigkeit vorhanden ist. Die Biegezahl wurde durch diese Behandlung sogar von dem ursprünglichen Werth $3^1/_2$ auf 4 erhöht. — Die Kennzeichen zur Feststellung der Ueberhitzung bei einem Eisen, dessen Vorgeschichte unbekannt ist, sind folgende: a) geringe Biegezahl Bz; b) die Biegezahl Bz wird durch $^1/_2$stündiges Erhitzen bei Wärmegraden unter 850° nicht wesentlich erhöht, wohl aber wird Bz gesteigert, wenn die Erhitzung über 900° oder sehr lange Zeit bei Wärmegraden über 700° erfolgt. Diese beide Kennzeichen a) und b) genügen zur Feststellung. Kommt nun ausserdem noch hinzu, dass c) das Bruchkorn bei der zur Ermittelung von Bz verwendeten Probe grob, und dass d) die unter dem Mikroskop beobachtbaren Krystallkörner des Eisens von erheblichen Abmessungen sind, so ist die Frage, dass das Eisen überhitzt war, mit Sicherheit entschieden; wie dies z. B. für das eingangs erwähnte Kesselblech gilt. Es muss aber betont werden, dass die Kennzeichen c) und d) allein nicht maassgebend sind, sondern nur dann Werth für die Beurtheilung haben, wenn gleichzeitig die Bedingungen a) und b) erfüllt sind.

**Eisengewinnung.** Minetteablagerung des lothringischen Jura bespricht Kohlmann (Stahleisen 1902, 1287). Der gesammte Erzvorrath Deutsch-Lothringens setzt sich folgendermaassen zusammen:

| | |
|---|---|
| Plateau von Aumetz-Arsweiler . . | 1 125 000 000 t |
| Gebiet zwischen Fentsch und Orne . | 388 725 000 |
| „ südlich der Orne . . . . | 321 500 000 |
| Insgesammt | 1 835 225 000 t |

Bei der heutigen Förderung von acht Millionen Tonnen im Jahre würde der Erzvorrath noch rund 225 Jahre reichen.

Harzburger Eisenstein bespricht E. Knackstedt (Berghzg. 1902, 181).

Zum Brikettiren von Eisenerzen wird nach Th. A. Edison (D. R. P. Nr. 132 097) eine Harzseife hergestellt, z. B. aus 1 Th. Natron und etwa 12 Th. gewöhnliches Harz. Diese Harzseife wird in Wasser in ausreichender Menge gelöst, um eine dicke, melasseähnliche Consistenz anzunehmen. Zu dieser Lösung werden Petroleum oder die bei der Destillation und Behandlung von Rohpetroleum erhaltenen Rückstände, die einen sehr hohen Siedepunkt besitzen, so dass sie sich während des Brennens nicht verflüchtigen, hinzugesetzt. Die Menge des zuzusetzenden Petroleums oder Rückstandes hängt wesentlich von der

Natur des gewünschten Bindemittels und von dessen eigenen Eigenschaften ab. Gewöhnlich werden indessen gute Ergebnisse durch den Zusatz von etwa 20 Proc. an Gewicht der verwendeten Harzseife erzielt. Das Petroleum oder der Rückstand wird mit der Harzseifelösung innig gemischt, um eine Emulsion zu bilden, die in Folge der schweren Consistenz des Rückstandes ausreichend beständig für die folgenden Operationen ist. Eine ausreichende Menge des so erhaltenen emulsionirten Bindemittels wird mit dem Erz in einer geeigneten Mischmaschine innig gemischt, wobei eventuell eine geringe Erwärmung stattfinden kann, und es wird alsdann das Gemisch unter grossem Druck in die Form von Steinen, Briketts oder dgl. in geeigneten Apparaten gebracht. Die so erhaltenen Briketts werden darauf in einem Ofen bei einer Temperatur von zweckmässig zwischen 200 und 300° gebrannt, bis der gewünschte Erfolg erzielt ist. Die erste Wirkung der Hitze in dem Brennofen ist, das freie Wasser abzutreiben; während dieses Vorganges wird die Natron- oder andere Harzseife sehr hart und verbindet oder verkittet die Erztheilchen mit einander. Nachdem das Wasser abgetrieben und die Harzseife fest geworden ist, breitet sich das Petroleum oder der Petroleumrückstand in Folge der Erhitzung über alle Materialtheilchen aus und bildet einen wasserdichten Ueberzug auf denselben, so dass das so hergestellte Product gegen Feuchtigkeit unempfindlich ist. Es ist deshalb nothwendig, dass das Brennen der Steine oder Briketts bis zu dem Punkte durchgeführt wird, wo das freie Wasser völlig abgetrieben ist und wo das Petroleum oder der Petroleumrückstand Gelegenheit erhalten hat, sich über die Materialtheilchen zu verbreiten.

Verfahren zum Brikettiren von Erz-, Mineral-, Gesteins-, Metallklein, Hochofenstaub, Schlackensand u. dgl., für sich allein oder gemischt, von A. Hof und F. Lohmann (D. R. P. Nr. 131 641) ist dadurch gekennzeichnet, dass als Bindemittel der Niederschlag benutzt wird, welcher entsteht, wenn das mit einer wässerigen Lösung eines Magnesium-, Calcium- oder Aluminiumsalzes gemischte Gut mit einer Lösung eines Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsalzes versetzt wird, worauf das Gemenge in bekannter Weise brikettirt wird. Die zu brikettirende Masse wird mit einer wässerigen Lösung von Magnesiumsulfat innig gemischt und diese Mischung sodann mit einer wässerigen Lösung von Natriumcarbonat verrührt, wobei die Menge Natriumcarbonat der angewendeten Menge Magnesiumsulfat entsprechen muss. Durch die Einwirkung der beiden Lösungen entsteht das in der obigen Gleichung angegebene unlösliche basische Magnesiumcarbonat, welches

$$2 MgSO_4 + 2 Na_2CO_3 + H_2O = MgCO_3MgH_2O_2 + 2 Na_2SO_4 + CO_2$$

in dem zu brikettirenden Material in feinster Weise vertheilt wird.

Brikettiren eisenhaltiger pulverförmiger Stoffe des Cöln-Müsener Bergwerks-Actienverein (D. R. P. Nr. 133 485). Die feinen eisenhaltigen Materialien aller Art, wie z. B. Eisenerze, Kiesabbrände, Magneteisenstein u. s. w., werden durch Zusatz

irgend eines Bindemittels in geeigneter Weise gemischt, sodann gepresst und in irgend eine Form eines gewissen Zusammenhängens gebracht und getrocknet. Abweichend von den bisher bekannten Verfahren wird das durch Mischen mit Bindemitteln und Pressen oder dgl. hergestellte Erzeugniss zum Zweck einer Reduction entweder in flammenofenähnliche Räume eingesetzt oder in aufrecht stehende Schächte gebracht, welche so eingerichtet sind, dass dies eingesetzte Material auf Temperaturen bis zu 1000° oder mehr erwärmt werden kann. Ueber diese erwärmten Stücke wird erhitztes Kohlenoxydgas oder Wassergas als Mischung von Kohlenoxyd und Wasserstoffgas, oder irgend ein Kohlenwasserstoffgas oder Cyangas oder irgend ein Gas, in welchem Kohlenstoff oder Wasserstoff als Reductionsmittel vorhanden sind, geleitet, durch welches das Oxyd der Erze reducirt, also in Eisen übergeführt wird. Dieses hauptsächlich nur an den Oberflächen vorhandene reducirte Material gibt den Briketts oder deren Theilen eine so grosse Haltbarkeit, dass deren Verwendung keine Schwierigkeiten mehr bietet. Es wird also bei diesem Verfahren dem geformten staub- oder pulverförmigen Erzmaterial durch ein Reductionsverfahren ein eiserner Mantel gegeben, der die Masse gleichmässig umschliesst und dadurch den Briketts die nöthige Festigkeit gibt. Man kann auch die in die Reductionsöfen eingebrachten Erzformstücke, ohne eine besondere Heizeinrichtung zu verwenden, allein dadurch erhitzen und reduciren, dass man über dieselben hocherhitztes, reducirend wirkendes Gas leitet; man kann auch die Reduction so weit treiben, dass die Briketts nicht nur an den Oberflächen, sondern durch und durch zu Eisen reducirt sind, auch können die Briketts in passend eingerichteten Oefen bei der Reduction noch gerade so hoch erhitzt werden, dass eine Schweissung des Eisens und eine Schlackenbildung der nicht eisenhaltigen Theile eingeleitet wird.

Herstellung verhüttungsfähiger Briketts aus mulmigen Erzen u. dgl. J. Königer (D. R. P. Nr. 135141) will aus minderwerthigen oder der Brikettirung sonst schwer zugängigen sandartigen oder mulmigen Erzen, Erzrückständen, Hochofengichtstaub, Schwefel- und Kupferkiesabbränden und anderen ähnlichen und verwandten Stoffen auf billige Weise durchaus witterungsbeständige und verhüttungsfähige Briketts erzeugen. Bei der Herstellung der Briketts kommen chemisch wirksame Zuschläge zur Anwendung, und zwar Kalk, Magnesit, Borax, Schwefelsäure und Wasser, wobei der erstgenannte Stoff zur Erhärtung der Masse, zum Läutern der erdigen Bestandtheile der Rohstoffe bei dem Verhütten und zur Sicherung der Witterungsbeständigkeit dienen soll. Der Magnesitzusatz wirkt auf festes Zusammenhalten der Stoffe bis zum Schmelzpunkt, wonach dieser Zusatz ohne Rückstand ausscheidet. Borax wirkt leicht lösend auf die Oxyde der Metalle, auf das Zusammenhalten der Stoffe bis zum Schmelzpunkt und scheidet nachher gleichfalls mit der Schlacke aus. Die Schwefelsäure, als Anhydrid oder Wasser und rohe Schwefelsäure zugeführt, bewirkt ein rasches Trocknen der Briketts und scheidet nach der Ver-

hüttung ohne schädliche Einwirkung auf das Verfahren schon aus, bevor die Briketts zum Schmelzen kommen. Wasser dient endlich als Verdünnungsmittel für den Schwefelsäurezusatz und als Bindemittel zwischen den übrigen Stoffen, wird aber beim Trocknen der Briketts noch vor der Verhüttung ausgeschieden. Die gemeinsame Wirkung dieser Zuschläge sind besonders durch einen maschinellen und selbstthätigen Betrieb der ganzen Brikettirvorrichtung wesentlich unterstützt, indem die Sättigung der Rohstoffe mit den Zuschlägen nach genauen Analysen in ganz bestimmten Verhältnissen erfolgt unter innigster Vermengung der Theile, die dann in beliebig grossen Formen und Grössen gepresst und verhüttungsfähig hergestellt werden. Bezüglich des Verfahrens wird bemerkt, dass der Magnesit- und Boraxzuschlag nach den jeweiligen Analysen der zu brikettirenden Rohstoffe bestimmt werden muss, und sind die Verhältnisse der Zuschläge die folgenden, wenn es sich um den Zusatz zu 100 k Erzrückstand mit 50 bis 60 Proc. Eisen handelt. Es werden für diesen Fall zugesetzt etwa 18,2 k Kalk, 2,6 bis 4,5 k Magnesit, 2,1 bis 4,2 k Borax, 5 bis 8 Th. Schwefelsäureanhydrid, 25 und mehr Theile Wasser. Der Verlust an Eisen nach dem Brikettiren und Verhütten beträgt durch die Zuschläge im ungünstigsten Falle nur $2^1/_2$ bis 3 Proc., und wird der Hochofengang durch diese Zuschläge auch in keiner Weise gestört. Bei der Bemessung der Zuschläge ist für den Kalkzuschlag zu beachten, dass die genannte Kalkmenge um den in den angewandten Erzen mitenthaltenen Kalk vermindert werden muss.

Verhüttungsverfahren für mulmige Erze, Gichtstaub u. dgl. Nach E. Trainer (D. R. P. Nr. 133 897) werden die Rohstoffe mit Lösungen von ligninsulfonsauren Salzen, wie sie sich in den Abfalllaugen der Sulfitcellulosefabrikation finden, innig gemischt. Der Gehalt an schlackebildenden Bestandtheilen in diesen Lösungen lässt sich dadurch erhöhen, dass die Lösungen vor der Verwendung durch Kalk u. dgl. angereichert werden. Durch die innige Vermischung soll die Schlackenbildung und durch den sich bildenden Koks die Reduction beschleunigt werden.

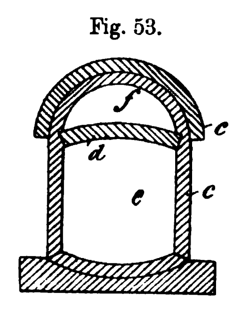
Zur Verwerthung feiner Erze empfiehlt H. Bumby (Stahleisen 1902, 457) vorherige Brikettirung. Dieses geschieht 1. durch Binden mit Kalk. Die Briketts werden hierbei entweder an der Luft getrocknet oder vortheilhafter der Wirkung von überhitztem Dampf ausgesetzt. Als Ersatz für Kalk sind auch Hochofenschlacke und Flugstaub benutzt worden. — 2. Binden mit organischer Substanz. Als solche haben Verwendung gefunden: Pech, Harz, Stärke u. a. Die Briketts werden entweder an der Luft getrocknet oder bei einer verhältnissmässig niederen Temperatur gebrannt. — 3. Binden mit Thonerde. Letztere wird in der Form von Thon oder thonhaltigem Erz zugesetzt. Die Briketts werden bei einer verhältnissmässig hohen Temperatur gebrannt. Dies ist der erste erfolgreiche Process gewesen. — 4. Brikettiren ohne Anwendung eines Bindemittels. In diesem Falle werden die Briketts bei hoher Temperatur gebrannt. Die Bindung erfolgt durch die Bildung

eines schmelzbaren Silicats, welches als Basen Kalk oder Eisenoxydul enthält. — Bei Anwendung von Kalk als Bindematerial bleibt die ganze Menge des ursprünglich vorhandenen gebundenen Wassers, Schwefels und die Kohlensäure im Erz zurück, welches nur einen Theil seiner Feuchtigkeit verliert. Ein Zusatz von hydraulischem Kalk bringt etwas Kieselsäure und gewöhnlich auch Phosphor in die Mischung und ergibt ein Brikett, welches annähernd die Zusammensetzung des ursprünglichen Erzes und theilweise einen höheren Gehalt an schädlichen Bestandtheilen aufweist. Auf eine Lufttrocknung der Briketts kann man bei den klimatischen Verhältnissen nicht rechnen, die sonstigen Trockenmethoden haben sämmtlich den Nachtheil, dass nur ein kleiner Theil der entwickelten Wärme ausgenutzt wird. Beim Brennen der Briketts in Kilns können andererseits die Gesammtmenge des Wassers und der Kohlensäure und 80 bis 95 Proc. des vorhandenen Schwefels ausgetrieben werden, so dass durch die Brikettirung zugleich eine Anreicherung des Erzes erreicht wird. Besonders ökonomisch wird sich, wie oben erwähnt, das Brennen der Briketts mittels Hochofengas gestalten. Das Brennen der Briketts ist indessen auch mit Schwierigkeiten verknüpft; am einfachsten gestaltet es sich, wenn die Bindung der Briketts durch verhältnissmässig grosse Mengen von Thonerde erfolgt, in den Fällen dagegen, wo die Bindung auf Bildung eines Kalk- oder Eisenoxydulsilicats beruht, ist mit grosser Vorsicht zu verfahren, da die für die Erzeugung eines harten Briketts erforderliche Temperatur nur etwa 90 bis 150° unter dem Schmelzpunkt liegt.

Steinerner Winderhitzer mit drei concentrischen Feuerzügen von G. Mc Clure (D. R. P. Nr. 126 723) ist dadurch gekennzeichnet, dass der äusserste Feuerzug als Isolirschicht gegen die nach aussen gerichtete Ausstrahlung des in bekannter Weise mit Füllsteinen ausgesetzten zweiten Feuerzuges ausgebildet wird, um die Leistung des Winderhitzers zu erhöhen.

Zum Speisen der Winderhitzer mit vorgewärmter Luft werden nach Angabe der Fabrik feuerfester und säurefester Producte (D. R. P. Nr. 125 332) die abziehenden Hochofengase durch einen Kanal *c* (Fig. 53) geführt, welcher durch eine schwache Wand *d* in zwei getrennte Kanäle *e f* getheilt ist. Die verbrannten abziehenden Hochofengase treten durch den Fuchs *e*, während die von der Gebläsemaschine anzusaugende atmosphärische Luft durch den oberhalb des Fuchses *e* liegenden Kanal *f* streicht. Die von den verbrannten abziehenden Hochofengasen an die Trennungswand *d* abgegebene Wärme wird auf die durch den Kanal *f* der Gebläsemaschine zugeführte Luft übertragen, so dass einerseits die Gebläseluft bereits in hohem Grade vorgewärmt von der Gebläsemaschine nach dem zu speisenden Winderhitzer über-

Fig. 53.



geführt wird, während andererseits in Folge der Abgabe der in den abziehenden Hochofengasen enthaltenen Wärme die Hochofengase abgekühlt in die Esse übertreten. Natürlich ist die Temperatur der der Gebläsemaschine zugeführten, durch die abziehenden Hochofengase vorgewärmten Luft in solchen Grenzen (bis zu etwa 200°) zu halten, dass die Gebläsemaschine nicht darunter leidet.

Vorrichtung zum Auswechseln von Heisswindschiebern steinerner Winderhitzer während des Betriebes von A. Hebelka (D. R. P. Nr. 134 992) ist dadurch gekennzeichnet, dass der den Heisswindschieber in der Offenstellung aufnehmende Theil des Schiebergehäuses durch einen Hilfsschieber gegen die Windleitung absperrbar ist.

Schrägaufzug zum Beschicken von Hochöfen u. dgl. der Düsseldorfer Krahnbaugesellschaft (D.R.P.Nr.136 613) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Aufzugsgerüst mittels Rollen oder dgl. seitlich in oder auf am oberen Theil eines Hochofens angeordneten Führungen gleitet und am unteren Ende mit auf der Erdfläche laufenden Fahrgestellen verbunden ist, welche letzteren durch einen Motor angetrieben werden, zum Zwecke, das Aufzugsgerüst seitlich zu verschieben und dadurch das Beschicken von zwei neben einander liegenden Hochöfen durch einen Aufzug zu ermöglichen.

Beseitigen von Ofenansätzen u. dgl. bei Hochöfen nach Cöln-Müsener-Bergwerks-Actienverein (D. R. P. Nr. 137 588). Durch das äussere Rohr eines nach Art des Daniell'schen Hahnes construirten Brenners von etwa 2 cm Lochweite wird ein brennbares Gas geleitet und entzündet. Alsdann wird durch das innere Rohr Sauerstoff geblasen und der durchzuschmelzende Eisenblock an einer Stelle auf die Temperatur erhitzt, bei welcher das Eisen anfängt im Sauerstoffstrom zu verbrennen. Alsdann wird durch die Flamme hindurch Sauerstoff gegen die erhitzte Stelle mit wachsender sehr hoher Pressung geblasen. Hierdurch wird die Flamme zwar kälter, aber das nun verbrennende Eisen und gegebenenfalls seine verbrennenden Bestandtheile (Phosphor, Silicium, Kohlenstoff u. s. w.) entwickeln durch ihre hohe Verbrennungswärme eine so grosse örtliche Hitze, dass die der Verbrennungsstelle benachbarten Eisentheilchen flüssig werden. Wenn man nun diese durch sehr starken Druck schneller hinwegpresst, wie sie die Wärmeableitung im Eisen wieder zum Erstarren bringen kann, so ist die Gefahr der Wärmeableitung thatsächlich überwunden, und die Schmelzung schreitet fort, gleichgültig wie gross die durchzuschmelzende Masse ist. Dass die Wärmeableitung hierbei thatsächlich überflügelt wird, geht daraus hervor, dass die Eisenblöcke während und nach dem Durchschmelzen so kalt bleiben, dass man die Hand darauf legen kann. Wird das Loch tiefer, so muss man gegebenenfalls den Druck noch verstärken, damit die geschmolzenen Massen auf dem Wege zum Eingang des Loches nicht zum Erstarren kommen können. Der bei diesem Verfahren verwendete Druck ist ausserordentlich hoch und

geht praktisch bis über 20 Atm., wobei der Sauerstoff noch nicht kühlend wirkt. Der hohe Druck hat aber noch den Vortheil, dass man auch Löcher in senkrechter Richtung erblasen kann, wobei die geschmolzenen und oxydirten Massen springbrunnenartig bis über 10 m Höhe aus den sich bildenden Löchern hinausgeworfen werden. Man kann so in wagrechter Richtung Löcher von fast beliebiger Länge und verhältnissmässig geringem Querschnitt (z. B. etwa 7 bis 10 cm) erlangen. Das ist z. B. bei Versetzungen des Abstichloches bei Hochöfen von Werth, da so bei Störungen des Ofenganges ein schnelles Entleeren des flüssigen Ofeninhaltes stattfinden kann. Praktische Erfahrungen am Hochofen selbst haben gezeigt, dass es nach dem beschriebenen Verfahren nur wenige Minuten (oft nur 3 bis 5 Minuten) dauert, um Löcher von über 1 m Länge zu erlangen.

Einführen fester Kohlenstofftheile in den Hochofen. Nach W. J. Foster (D. R. P. Nr. 132 965) werden die festen Kohlenstofftheile vor dem Einblasen zunächst unter Luftabschluss auf mindestens 440° erhitzt, so dass dieselben von ihrem Gehalt an Kohlenwasserstoffen und Feuchtigkeit befreit werden, und sodann mit dem Gebläsewind, ohne dass dieselben jedoch einen Theil der in ihm enthaltenen Wärme entziehen, durch die Formen in je nach den Betriebsverhältnissen oder je nach Art des zu erzeugenden Eisens zu regelnden Mengen eingeführt. Die vorerhitzten Kohlenstofftheile können jedoch auch unabhängig von dem Gebläsewind in den Hochofen in Form von Koks, Holzkohle oder Anthracit in gepulvertem Zustande eingeführt werden, wobei es wesentlich ist, dass dieselben durch vorheriges Erhitzen auf die bezeichnete Temperatur von ihrem Gehalt von Kohlenwasserstoffen und Feuchtigkeit vollständig befreit sind.

Winderhitzer. Nach G. Teichgräber (Stahleisen 1902, 323) sind zur Erhitzung der etwa 300 000 cbm betragenden Gebläseluft eines in 24 Stunden 100 t Roheisen erzeugenden Hochofens auf 800° ungefähr 700 000 hw erforderlich, während die etwa 450 000 cbm betragenden Gichtgase zu 9 hw 4 050 000 hw, also mehr als das Fünffache dieser Wärmemenge bei ihrer Verbrennung entwickeln. Es wird nun empfohlen, das Gas durch Brenner im Gewölbe einzuführen (Fig. 54 und 55). Die Zuleitung von Gas und Luft in die Kuppel kann durch neben- oder ineinander liegende Oeffnungen geschehen. Dadurch, dass bei beispielsweise 6 Brennern an jedem Brenner nur $^1/_6$ der zur Heizung erforderlichen Gase zugeführt wird, wird die Vollständigkeit der Verbrennung sehr begünstigt, und die an jedem Brenner entwickelte Wärme beträgt nur $^1/_6$ der

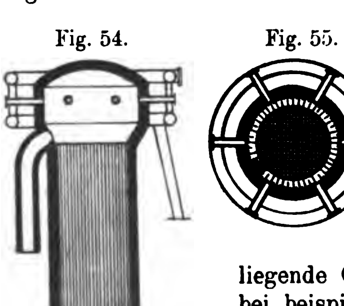


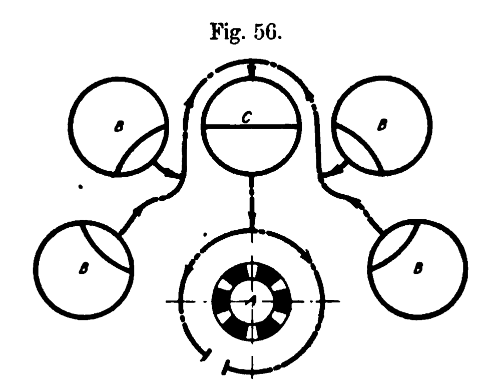
Fig. 54. Fig. 55.

Gesammtwärme, was wesentlich zur Schonung des Mauerwerks beiträgt. Die Wärmespeicherkanäle werden kürzer und sind deshalb leichter zu reinigen. Die durchstreichenden Gase bewegen sich langsamer. Wegen des kürzeren Weges und der geringeren Geschwindigkeit ist der Reibungswiderstand erheblich geringer und man kann in Folge dessen die Kanäle enger machen als in hohen, schmalen Apparaten. Hierdurch wird auf die Querschnittseinheit des Wärmespeichers an Heizfläche gewonnen; so kommen auf 1 qm Wärmespeicherquerschnitt bei quadratischen Kanälen beispielsweise von 0,18 m Kanal- und 0,06 m Steindurchmesser 17,36 Kanäle mit 12,5 m Heizfläche, bei Kanälen von 0,12 m Kanal- und 0,06 m Steindurchmesser 30,86 Kanäle mit 14,81 m Heizfläche.

Die Hochofenanlage von Portovecchia beschreibt. G. Martin (Stahleisen 1902, 67), — F. W. Lürmann (Z. Ingen. 1902, 137) die Eliza-Hochofenanlage und den Holzkohlen-Hochofen in Vares-Bosnien; letzterer gebraucht nur 35 k Holzkohlen auf 100 k Roheisen (Stahleisen 1902, 490).

Ausgleich der Temperaturen des heissen Windes empfehlen L. F. Gjers und J. H. Harrison (Z. Ingen. 1902, 1521). Darnach wird die Gebläseluft, nachdem sie in Wärmespeichern auf hohe Temperatur gebracht ist, durch einen Ausgleicher geleitet. Fig. 56 zeigt einen Ofen $A$ mit 4 Wärmespeichern $B$ und dem Ausgleicher $C$; der Weg des Windes von den Wärmespeichern durch den Ausgleicher zu der um das Gestell des Ofens verlegten Hufeisenleitung ist durch Pfeile angedeutet. Der Ausgleicher ist den Wärmespeichern sehr ähnlich gebaut. Er ist durch eine Mittelwand in zwei gleiche Kammern getheilt, die beide mit feuerfesten Steinen ausgesetzt sind; die Gase treten unten in die eine Kammer ein, steigen in ihr auf und verlassen die andere Kammer ebenfalls am Boden. Der Wind hat beim Verlassen der Wärmespeicher sehr verschiedene Temperaturen, je nachdem die Speicher frisch angesetzt sind oder ihre Leistung sich dem Ende nähert; Temperaturunterschiede von 100 bis 120° sind nicht selten. Der Theil der feuerfesten Ausfütterung, mit welchem der Wind zunächst in Berührung kommt, wird sich bei höherer Windtemperatur erwärmen, bei niedrigerer Windtemperatur aber Wärme abgeben, so dass der austretende Wind stets die gleiche Temperatur aufweist, die ungefähr dem Mittel

Fig. 56.



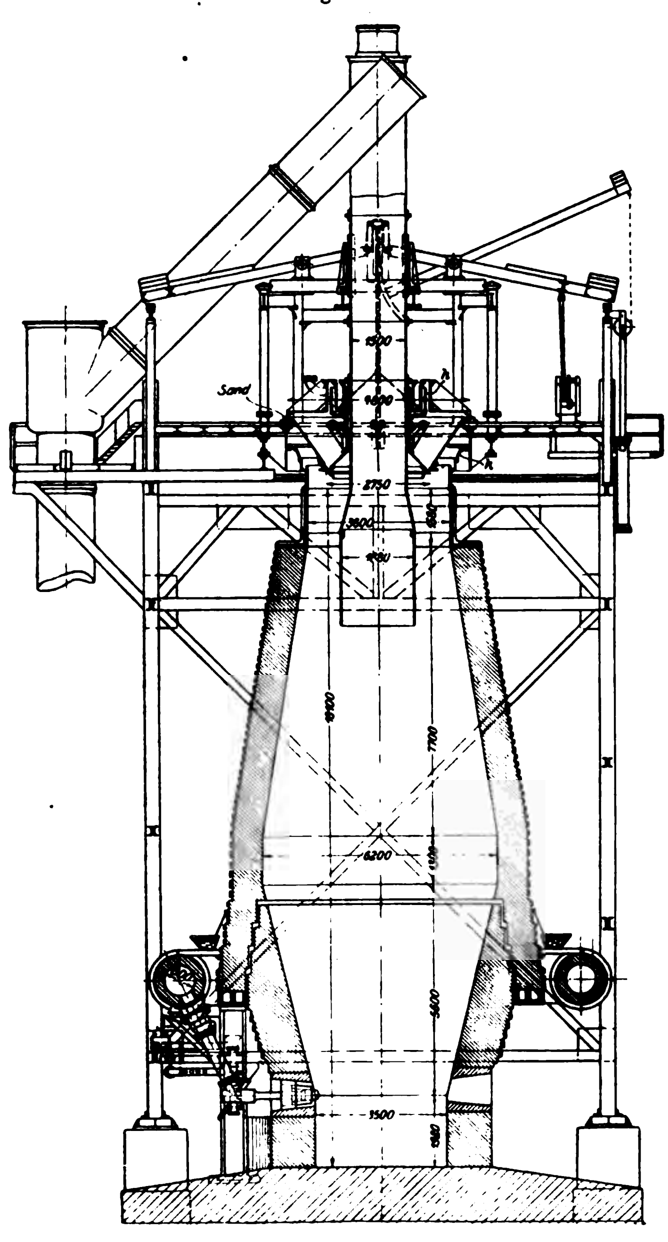
der Temperaturschwankungen entspricht. Die Vorrichtung soll sich bewähren.

Die Werke der Gutehoffnungshütte beschreibt F. Frölich (Z. Ingen. 1902, 1026 u. 1177). Bei dem im J. 1899 ausgeführten Hochofen (Fig. 57) greift der in Eisenblech ausgeführte, an der Bühne befestigte Kopf *k* um den oberen Theil des Schachtes herum; ausserdem sind Hauben *h* vorgesehen, so dass beim Beschicken mit doppeltem Verschluss gearbeitet werden kann. Zum Heben und Senken der Verschlüsse dienen Dampfcylinder mit dahinter liegenden Oelcylindern. — Die Gichtgase werden durch das Mittelrohr über die Gicht hinausgeführt und dann zu den Staubabscheidern geleitet, in denen ihre Geschwindigkeit durch Erweiterung des Querschnittes verlangsamt wird. Aus den Abscheidern treten die Gase in die Haupt-Gasleitung, die an sämmtlichen Oefen entlang geführt ist, und weiter in die Gaswäscher, deren im Ganzen 4 Stück aufgestellt sind. Die neueren Gewäscher bestehen aus 4 neben einander aufgestellten Rohren von 2 m lichter Weite; in die ersten beiden tritt das Gas oben ein und wird unter Berieselung durch Körting'sche Strahldüsen hinabgeführt, während es in den beiden andern, die ohne Berieselung gelassen sind, in die Höhe steigt und hierbei das etwa mitgerissene Wasser wieder fallen lässt. An dem unteren Verbindungsrohr sind Taschen angebracht, aus denen der Schlamm abgezogen werden kann; das Wasser fliesst durch das Ueberfallrohr ab. Das für die Gasmotoren bestimmte Hochofengas muss aber vorerst noch durch Scrubber geleitet werden.

Sicherheitsvorrichtung zur Verhütung von Explosionen in Gasleitungen. Nach Vereinigte Maschinenfabrik Augsburg und Maschinenbaugesellschaft Nürnberg (D. R. P. Nr. 127 191) wird bei Hochofenwerken in den zu den verschiedensten Verbrauchsstellen führenden Gasleitungen die Bildung eines explosiven Gemisches häufig dadurch veranlasst, dass durch die saugende Wirkung der Kamine für die Dampfmaschinen, der Winderhitzer, der Gasmaschinen u. s. w., welche alle an die Gasleitungen angeschlossen, der innerhalb der letzteren herrschende Druck unter den Atmosphärendruck sinkt, so dass die umgebende Luft in die Gasleitung eingesaugt wird und sich in derselben mit dem darin befindlichen Gase vermengt. Die hierdurch bedingte Explosionsgefahr liegt bei Hütten- und Hochofenwerken ganz besonders aus dem Grunde vor, weil bei diesen Betrieben die sonst in der Regel gebräuchlichen, zum Druckausgleich dienenden Vorrathsbehälter (Gasometer) wegen des ununterbrochenen Verbrauches bedeutender Gasmengen im Allgemeinen nicht anwendbar sind. Eine weitere Erhöhung der Explosionsgefahr ist durch die fortschreitende Einführung von Grossgaskraftmaschinen bedingt, wobei man bestrebt ist, einen möglichst grossen Theil des erzeugten Gases nutzbar zu verwenden. Hierbei würde ein Gasometer, welcher zum Ausgleich der bei verschiedener Belastung der Motoren auftretenden Veränderungen im Gasverbrauch dient, bei grossen, weit verzweigten

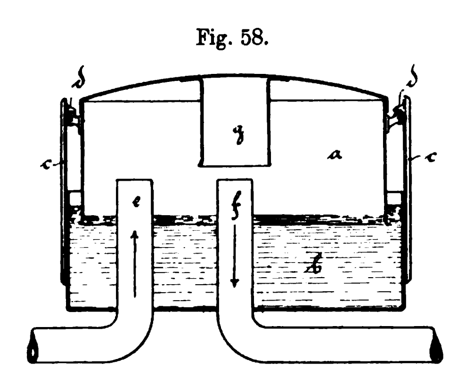
Betrieben unausführbare Dimensionen bedingen, zumal wenn man berücksichtigt, dass bei Störungen im Ofengange noch so grosse Vorraths-

Fig. 57.



behälter nur für kurze Zeit ausreichen könnten. Andererseits ist es auch nicht angängig, die Gaserzeugung dem jeweiligen Bedürfniss der Gasmotoren entsprechend zu regeln, insbesondere nicht beim Hochofenbetriebe, bei welchem sie lediglich von dem Gange des Hochofens abhängig ist und sich nicht der veränderlichen Arbeitsleistung der Gasmotoren anpassen lässt. — Gegen die in Folge dessen häufig vorkommenden Explosionen suchte man sich, da eine Regelung von Hand stets unzuverlässig ist, bisher häufig in der Weise zu schützen, dass die Rohrleitungen und sonstigen in derselben liegenden Einrichtungen mit einer Anzahl Klappen versehen wurden, die sich im Falle einer Explosion selbstthätig öffnen und die Explosionsgase entweichen lassen. Abgesehen davon, dass diese Klappen häufig versagen und nicht immer eine Zertrümmerung der Rohrleitung verhüten, führen doch solche Explosionen, auch wenn sie im Uebrigen ungefährlich verlaufen sollten, stets zu unangenehmen Störungen und bringen eine grosse Unsicherheit in den ganzen Betrieb hinein. — Vorliegendes Verfahren will das Auftreten von Explosionen dadurch vermeiden, dass an den verschiedenen Stellen der Gasentnahme selbstthätig wirkende Absperrvorrichtungen eingeschaltet werden, welche beim Auftreten eines gewissen Mindestdruckes in der Leitung den Gaszufluss unterbrechen und auf diese Weise die Leitung der saugenden Wirkung der Verwendungsstellen entziehen. Eine verhältnissmässig kleine Glasglocke *a* (Fig. 58) taucht in den Wasserbehälter *b* ein und ist an senkrechten Führungen *c* in bekannter Weise geführt und balancirt. Der Hub der Gasglocke wird in der höchsten Stellung derselben durch feste Anschläge *d* oder dgl. begrenzt. Oberhalb des Wasserspiegels mündet innerhalb der Gasglocke das am Wasserbehälter *b* angebrachte Gaszuleitungsrohr *e* und das Gasableitungsrohr *f* ein, wobei sich die Mündung des letzteren unterhalb einer an der Decke der Gasglocke befestigten kleineren Glocke *g* befindet.

Fig. 58.




Diese besitzt eine derartige Höhe, dass ihr unteres Ende bei normalem Gasdruck, also bei der höchsten Stellung der Gasglocke *a*, sich oberhalb des Wasserspiegels befindet und somit das aus dem Rohr *e* austretende Gas in das Rohr *f* gelangen lässt. Sobald jedoch der Gasdruck nachlässt und somit die Glocke *a* sinkt, taucht die Glocke *g* mit ihrer unteren Oeffnung in das Wasser ein und sperrt hierdurch das Gasableitungsrohr *f* unter Wasserverschluss ab. Da somit jetzt kein Gas mehr aus dem Zuleitungsrohre *e* entnommen wird und dasselbe der saugenden Wirkung der an das Rohr *f* angeschlossenen Verwendungsstelle entzogen ist, so ist die

Bildung eines explosiven Gemisches innerhalb des Rohres *e* ausgeschlossen und in Folge dessen jede Explosionsgefahr beseitigt. Durch passende Wahl der Grösse und des Gewichtes der Glocke *a*, sowie der Höhe der Glocke *g* lässt es sich erreichen, dass die Absperrung der Gasleitung bei einem bestimmt vorgeschriebenen Mindestdruck erfolgt.

Störungen im Hochofengang bespricht B. Osann (Stahleisen 1901, 1277; 1902, 258); er führt das Hängen der Gichten wesentlich auf die Reaction $2CO = CO_2 + C$ zurück, um so mehr bei derselben Wärme frei wird [1]. — Derselbe (das. S. 153) empfiehlt die Gichtgasreinigung mit Centrifugalapparaten. — Teichgräber (das. S. 214) führt dagegen aus, dass die Wirkung der Ventilatoren mit Wasserzufuhr auf zwei ganz verschiedenen Vorgängen beruht, auf der Wirkung der Flügel und der des Mantels, während der Theisen'sche Apparat nur den zweiten dieser Vorgänge aufweist, weil in ihm keine radiale Bewegung der Gase nach aussen stattfindet. — W. Stieber (das. S. 393) empfiehlt einen Centrifugalapparat zur Gichtgasreinigung.

Untersuchung von Gichtstaub. Nach L. Schneider (Oesterr. Bergh. 1902, 498) enthält Gichtstaub Ferrocyankalium, Schwefelcyankalium, Kaliumcyanat und Kaliumcyanid. Durch Digeriren mit Wasser erhält man eine stark alkalische Lauge, welche ausser den obengenannten Cyanverbindungen noch Aetzkali, kohlensaures Kalium und Chlorkalium enthält. — Ferrocyan wird in mässig starker ammoniakalischer Lösung durch Silbernitrat vollständig gefällt, die übrigen Cyanverbindungen, sowie das Chlorsilber bleiben in Lösung. Zur Bestimmung derselben filtrirt man den Niederschlag von Ferrocyansilber ab und wäscht ihn mit Wasser. Das Filter bettet man in einem Ansiedescherben auf Glaspulver, verascht es und siedet den Rückstand mit Blei an. Der Bleikönig wird abgetrieben und aus dem zurückbleibenden Silberkorn das Ferrocyan berechnet. — Säuert man das ammoniakalische Filtrat mit verdünnter Salpetersäure vorsichtig schwach an, so fallen durch das im Ueberschuss vorhandene Silbernitrat: Cyansilber, cyansaures Silber, Rhodansilber und Chlorsilber. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen, sodann vom Filter herabgespritzt und mit concentrirtem Königswasser erwärmt. Hierdurch wird der Schwefel des Rhodans zu Schwefelsäure oxydirt und die Silbersalze in Chlorsilber übergeführt, welches man nach dem Verdünnen abfiltrirt. Im Filtrat wird die Schwefelsäure mit Baryt gefällt. Aus dem Schwefelgehalt berechnet man die Menge des Rhodankaliums. — Aus einer zweiten Partie des ammoniakalischen Filtrates nach der Ferrocyansilberfällung wird auf gleiche Weise durch vorsichtiges Ansäuern mit Salpetersäure gefällt, der gewaschene Niederschlag wieder vom Filter gespült, auf 200 cc

1) Vgl. F. Fischer: Lehrbuch der chemischen Technologie (Leipzig 1903) S. 9.

Wasser 10 cc verdünnte Salpetersäure von der Dichte 1,2 zugegeben und 1 Stunde im Wasserbade bei 100° digerirt. Hierdurch geht das cyansaure Silber in Lösung, Chlorsilber, Rhodansilber und Cyansilber bleiben ungelöst. Ferrocyansilber wurde hierdurch theilweise zersetzt, weshalb man in der von Ferrocyan befreiten Lösung diese Bestimmung vornimmt. Die Lösung wird heiss filtrirt. Säuert man das Filtrat mit Salzsäure an, so fällt jene Menge Silber als Chlorsilber, welche im Niederschlage als cyansaures Silber vorhanden war. — Digerirt man den wie oben erhaltenen Niederschlag eine Stunde bei 100° mit starker Salpetersäure, auf 1 Th. Wasser 1 Th. conc. Säure, so geht das Silber sämmtlicher Cyanverbindungen in Lösung. Es bleibt nur Chlorsilber und durch Zersetzung des Rhodan entstandene gelbe Persulfocyansäure zurück. Verdünnt man dann noch mit 1 Th. Wasser und filtrirt kochend heiss, so bleiben kaum nennenswerthe Mengen Chlorsilber in Lösung. Das gelöste Silber, welches im Filtrate durch Salzsäure gefällt werden kann, entspricht den drei Cyanverbindungen Rhodansilber, Silbercyanat und Silbercyanid. — Versetzt man die durch Digeriren des Gichtstaubes mit Wasser erhaltene Lauge mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon und gibt Silbernitrat im Ueberschusse zu, so erhält man einen Niederschlag von Ferrocyansilber, welcher abfiltrirt wird. Das Filtrat davon fällt man mit Jodkaliumlösung. In Gegenwart von kohlensaurem Ammon ballt sich das Jodsilber beim Schütteln mit überschüssiger Jodkaliumlösung rasch zusammen. Gelöst bleibt nur Cyansilber. Durch Ansäuern mit Salzsäure wird das in Lösung verbliebene Silber als Chlorsilber gefällt.

Zur Analyse der Hochofengase beschreibt A. Wencelius (Stahleisen 1902, 506 u. 663) einen vergrösserten Orsat'schen Apparat; das Verfahren ist sehr ungenau [1]).

Die Gewinnung von Theer und Ammoniak aus den Hochofengasen in Schottland bespricht R. Hamilton (Stahleisen 1902, 509). Die Kohlen geben im Hochofen nur etwa ein Drittel so viel an diesen Stoffen, als wenn sie für sich vergast werden.

Theorie der Schlacken. H. v. Jüptner (Oesterr. Bergh. 1902, 166 u. 185) versucht die Lehre vom chemischen Gleichgewicht auf die Zusammensetzung der Schlacken anzuwenden. Bezüglich des Schwefels gelangt er zu folgenden Schlüssen: 1. Wenn bei einem metallurgischen Processe zwischen der Schlacke und dem damit in Berührung stehenden anderen Hüttenproducte Gleichgewicht eintritt, so vertheilt sich der Schwefel zwischen beiden in constantem Verhältnisse (Theilungscoëfficient), dessen Werth von der Zusammensetzung der beiden in Betracht stehenden Phasen und von der Temperatur abhängt. — 2. Im Allgemeinen wächst der Werth dieser Theilungscoëfficienten

1) Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 4. Aufl., S. 35.

mit der Basicität der Schlacke. — 3. Derselbe wächst offenbar auch bei gleicher Silicirungsstufe mit dem CaO- und MnO-Gehalt der Schlacke. — 4. Der Werth der Theilungscoëfficienten wächst auch, und zwar sehr beträchtlich, mit wachsendem C- und Mn-Gehalte und abnehmendem P-Gehalte des Eisens. — 5. Der Einfluss, welchen die Zusammensetzung der Eisenlegirungen auf den Werth des Theilungscoëfficienten ausübt, wächst und fällt mit der Basicität der Schlacke. — 6. Dasselbe scheint auch für den Einfluss des CaO- und MnO-Gehaltes der Schlacke zu gelten. — 7. Der unter (4) erwähnte Einfluss der Metallzusammensetzung kann durch die Annahme erklärt werden, dass die Fähigkeit des Mangans und vielleicht auch des Eisencarbides oder doch wenigstens des kohlenstoffreichen Eisens, Sulfide zu lösen, sehr gering, andererseits aber jene des reinen Eisens und des Eisenphosphides sehr gross ist. — 8. Hieraus folgt, dass es im Allgemeinen unmöglich ist, den Schwefel aus einem Hüttenproducte vollständig zu entfernen. Wie weit die Entschwefelung hierbei getrieben werden kann, hängt vom Theilungscoëfficienten, also von der Zusammensetzung der bei dem fraglichen Processe auftretenden Phasen ab. — 9. Aus diesem Grunde ist die Entschwefelung bei C- und Mn-reichem Eisen (Ferromangan und Roheisen) vollständiger als bei C- und Mn-armem Eisen, wie es beim Martin- und Bessemer-Processe fällt. — 10. Beim basischen Bessemerprocesse wirkt der Phosphorgehalt des Metalles der Entschwefelung entgegen, so dass letztere erst dann möglich wird, wenn der Phosphorgehalt schon stark gesunken ist, in welchem Falle jedoch auch schon der Kohlenstoff- und Mangangehalt stark vermindert ist. — 11. Um daher in C- und Mn-armem Eisen einen möglichst niederen Schwefelgehalt zu erzielen, können (da die Basicität der Schlacke eine gewisse Grenze nicht überschreiten darf) nur folgende zwei Wege eingeschlagen werden: a) entweder Auswahl von möglichst S-armem Rohmaterial, also von sehr reinem oder von in einem Mischer entschwefeltem Eisen, oder b) wiederholte Entfernung der alten Schlacke und Bildung neuer. In diesem Sinne wirkt auch ein Mischer, weil er nicht nur schwefelärmeres Material liefert, sondern auch weil bei seiner Anwendung die Mischerschlacke entfernt und neue Schlacke gebildet wird. — 12. Es ist keineswegs ausgeschlossen, dass bei fallender Temperatur neben Schlacke und Metall noch eine dritte Phase auftreten könne, welche hauptsächlich aus einer Mischung von Oxyden und Sulfiden besteht. Dies tritt bei gewissen Saigerungserscheinungen und metallurgischen Processen (wo Metall, Stein und Schlacke gebildet werden) auf.

Constitution der Hochofenschlacke. Nach K. Zulkowski (Oesterr. Bergh. 1902, 649 u. 667) werden Schlacken und Glas fast immer Verbindungen verschiedener Sättigungsgrade enthalten, und in solchen Fällen kann man nur den durchschnittlichen Sättigungs- oder Säuregrad als Kriterium berücksichtigen. Würde man die Thonerde in vorhergehender Gleichung durch $2 SiO_2$ ersetzen, so resultirt ein ganz analoges Gemisch mit dem einzigen Unterschiede, dass die Alumino-

Kieselsäure durch Kieselsäure ersetzt erscheint, wie folgende Gleichung erweist:

$$5\,SiO_2 + 3\,CaO = \underset{\text{Sättigungsgrad 2}}{2\,(2\,SiO_2,\,CaO)} + \underset{\text{Sättigungsgrad 1}}{SiO_2,\,CaO}$$

Die Differenz in dem Sättigungs- oder Säuregrade zweier neben einander gebildeter Schmelzproducte kann nie grösser als 1 sein, weil sie sonst nicht neben einander in der Schmelzhitze bestehen könnten. Die Verbindungen $2\,SiO_2$, CaO und $3\,SiO_2$, CaO, deren Säuregrad um 1 differirt, reagiren nicht aufeinander, wohl aber $4\,SiO_2$, CaO und $2\,SiO_2$, CaO, welche im Schmelzflusse $2\,(3\,SiO_2,\,CaO)$ liefern würden, weil die Differenz zwischen beiden schon 2 beträgt. — Für den Hüttenmann hat die Schlacke nur im Stadium des laufenden Betriebes ein Interesse, denn von ihrem Schmelzpunkte, ihrer Viscosität, ihrem chemischen Verhalten hängt der Erfolg des Hochofenprocesses vielfach ab. Sobald sie einmal den Ofen verlassen hat, ist ihre Beschaffenheit in den meisten Fällen Nebensache und nur dann von Belang, wenn von derselben hydraulische oder anderweitige Eigenschaften verlangt werden. Deshalb haben die in den Schlacken auftretenden Mineralien und die Bedingungen, unter denen gewisse Arten während der Erkaltung auftreten, hauptsächlich nur ein wissenschaftliches Interesse. Da das chemische und physikalische Verhalten der Schlacken für den Hochofenprocess sehr wichtig ist, so war man bisher bestrebt, bei der Berechnung des Möllers auf die Entstehung einer passenden Schlacke hinzuarbeiten. Eine einmal bewährte Schlacke hat man bei einem Wechsel der Schmelzmaterialien möglichst nachzuahmen gesucht, um des Erfolges sicher zu sein. Einen Anhaltspunkt für die Nachbildung einer Schlacke bot der Silicirungsgrad, den man der Berechnung für den Möller zu Grunde legte. Platz hat richtig erkannt, dass man damit nicht ausreicht, weil die Thonerde als saurer Körper figurirt, und daher die Summe der Gewichte von Kieselsäure und Thonerde dem Gewichte der Basen gegenübergestellt. Auch das ist nicht ganz richtig, denn 1 Th. Kieselsäure ist nicht 1 Th. Thonerde gleichwerthig, sondern nur 1 Mol. des einen, 1 Mol. des anderen. So lange die Schmelzmaterialien wenig Thonerde enthalten, ist wohl der dadurch gemachte Fehler nicht so bedeutend, aber bei grösserem Thonerdegehalte ist der Einfluss recht fühlbar. Es sind daher bei der Berechnung des Möllers nicht Gewichtstheile, sondern Molecüle der sauren und basischen Bestandtheile der Schmelzmittel in Rechnung zu setzen, um der Schlacke einen gewissen Sättigungs- oder Säuregrad zu ertheilen.

Beispiel: Die Schmelzmaterialien sind Liaserz von Hof, ein Kalkstein als Zuschlag und Koks als Brennstoff. Als Bedingung gilt der Sättigungsgrad 1 für die Schlacke [1]).

1) Um das Beispiel nicht unnöthig zu verwickeln, soll auf die theilweise Reduction der Kieselsäure und des Manganoxyduls keine Rücksicht genommen werden.

Liaserz von Hof.

| | Proc. | | Moleculargewichte | | Molecüle | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Eisen . . . . . | 42,53 | : | 56 | = | 0,7594 | |
| Phosphor . . . | 0,41 | : | 31 | = | 0,0132 | |
| Kieselsäure . . . | 13,90 | : | 60,4 | = | 0,2301 | 0,3304 |
| Thonerde . . . | 10,25 | : | 102,2 | = | 0,1003 | Säuren |
| Kalk . . . . . | 0,85 | : | 56 | = | 0,0152 | 0,0368 |
| Magnesia . . . . | 0,59 | : | 40,36 | = | 0,0146 | Basen |
| Manganoxydul . . | 0,49 | : | 71 | = | 0,0070 | |

Kalkstein.

| | Proc. | | Moleculargewichte | | Molecüle | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kieselsäure . . . | 2,1 | : | 60,4 | = | 0,0347 | Säure |
| Kalk . . . . . | 51,8 | : | 56 | = | 0,9250 | Basis |

Koks.

| | Proc. | | Moleculargewichte | | Molecüle | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kieselsäure . . . | 3,0 | : | 60,4 | = | 0,0497 | 0,0585 |
| Thonerde . . . | 0,9 | : | 102,2 | = | 0,0088 | Säuren |
| Kalk . . . . . | 1,2 | : | 56 | = | 0,0214 | Basis |

Man berechnet zunächst das Verhältniss für Erz und Kalkstein unter der Bedingung, dass der Sättigungsgrad gleich 1, d. h. die moleculare Menge der Säuren gleich der molecularen Menge der Basen sein soll. Ist 1 die Menge des Kalksteins und x die Menge des Erzes, so hat man zu setzen:

$$\underbrace{\overset{\text{Im Erz}}{0{,}3304\,x} + \overset{\text{Im Kalkstein}}{0{,}0347}}_{\text{Säuren}} = \underbrace{\overset{\text{Im Erz}}{0{,}0368\,x} + \overset{\text{Im Kalkstein}}{0{,}9250}}_{\text{Basen}}$$

Die Rechnung ergibt, dass man zu nehmen hätte auf

1 Th. Kalkstein
3,032 Th. Erz
4,032 Mischung.

Für das Niederschmelzen von 100 Th. dieser Mischung wären 41,53 Th. Koks erforderlich, dann sind rechnungsmässig für obige 4,032 Th. Mischung 1,67 Th. Koks nöthig. Laut Analyse sind in 1,67 Koks enthalten:

Molecüle

$0{,}0585 \times 1{,}67 = 0{,}0977$ Säuren
$0{,}0214 \times 1{,}67 = 0{,}0357$ Basen.

Für die Verschlackung der Asche von 1,67 Th. Koks ist eine gewisse Menge Kalkstein erforderlich, die sich für den Sättigungsgrad 1 wiederum aus folgender Gleichung ergibt:

$$\underbrace{\overset{\text{Im Koks}}{0{,}0977} + \overset{\text{Im Kalkstein}}{0{,}0347\,x}}_{\text{Säuren}} = \underbrace{\overset{\text{Im Koks}}{0{,}0357} + \overset{\text{Im Kalkstein}}{0{,}9250\,x}}_{\text{Basen}}$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass für obige 1,67 Th. Koks 0,0696 oder rund 0,07 Th. Kalkstein erforderlich sind. Der Möller besteht also aus

3,032 Th. Liaserz von Hof,
1 + 0,07 = 1,07 Th. Kalkstein und
1,67 Th. Koks
5,772 zusammen.

Um das Verhältniss zu vereinfachen, dividire man die 3 Verhältnisszahlen durch die kleinste, also durch 1,07, dann bekommt man nach erfolgter Abrundung auf 2 Decimalstellen nachstehendes einfacheres Verhältniss:

2,83 Liaserz,
1,00 Kalkstein,
1,56 Koks.

Aus diesem Mengenverhältnisse und den Resultaten der Analyse lässt sich leicht die Zusammensetzung der Schlacken berechnen und die Probe vornehmen, ob dieselbe wirklich den Sättigungsgrad 1 besitzt. Es sind also in

| | Kieselsäure | Zusammen |
|---|---|---|
| 2,83 Erz . . . . . | 0,39337 | |
| 1,00 Kalkstein . . . | 0,02100 | 0,46117 |
| 1,56 Koks . . . . . | 0,04680 | |
| | Thonerde | |
| 2,83 Erz . . . . . | 0,29007 | 0,30411 |
| 1,56 Koks . . . . . | 0,01404 | |
| | Kalk | |
| 2,83 Erz . . . . . | 0,02405 | |
| 1,00 Kalkstein . . . | 0,51800 | 0,56077 |
| 1,56 Koks . . . . . | 0,01872 | |
| | Magnesia | |
| 2,83 Erz . . . . . | 0,01670 | 0,01670 |
| | Manganoxydul | |
| 2.83 Erz . . . . . | 0,01387 | 0,01387 |
| | | 1,35662 |

Die berechneten Mengen der schlackengebenden Bestandtheile ergeben, dass in 100 Th. Schlacke enthalten sind:

| | Proc. | Molecüle | Summe |
|---|---|---|---|
| Kieselsäure . . . . | 33,99 | 0,5627 | 0.7821 Säuren |
| Thonerde . . . . . | 22.42 | 0,2194 | |
| Kalk . . . . . . . | 41,33 | 0,7380 | |
| Magnesia . . . . . | 1.23 | 0.0304 | 0,7827 Basen |
| Manganoxydul . . . | 1,02 | 0,0143 | |

Die moleculare Menge der Säuren und Basen entspricht also dem Verhältnisse 0,7821 : 0,7827, also fast genau 1 : 1, wie es der Sättigungsgrad 1 erheischt.

Man kann bei der Berechnung des Möllers noch anderweitige Bedingungen stellen und der Schlacke nicht nur einen bestimmten Sättigungsgrad, sondern auch ein bestimmtes Verhältniss zwischen Kieselsäure und Thonerde ertheilen, wenn man anstatt einem, zwei geeignete Erze oder zwei geeignete Zuschlagsmaterialien verwendet. Dadurch ist man in den Stand gesetzt, einer Normalschlacke in Bezug auf ihren Schmelzpunkt, Flüssigkeitsgrad und ihren chemischen Charakter näher zu kommen, als dies sonst möglich war. — Die Regelung des Verhältnisses zwischen Kieselsäure und Thonerde hat namentlich dort eine grössere Bedeutung, wo die Hochofenschlacke zur Herstellung von Schlackencement Verwendung finden soll. Von einer solchen Schlacke muss ein hoher Sättigungsgrad gefordert werden, welcher sich der Zahl 2 möglichst nähern soll, und ausserdem ein hoher Thonerdegehalt, welcher mindestens $^3/_5$ des Kieselsäuregehaltes zu betragen hat. Bisher erreichte

man hohe Thonerdegehalte nur dort, wo eben thonerdereiche Erze vorhanden waren, aber dasselbe liesse sich ja auch durch Anwendung von Mergel als Zuschlag anstatt Kalk erreichen.

Herstellung einer zu Cement oder Glas geeigneten Schlacke. B. H. Thwaite (D. R. P. Nr. 131 739) will einen Hochofen im Betriebe erhalten, wenn aus irgend einem Grunde die Eisenerzeugung unterbleiben soll, dadurch, dass der Ofen neben Brennstoff mit solchen Stoffen und in solchen Mischungsverhältnissen beschickt wird, dass die fallende Schlacke zur Cement- und Glaserzeugung geeignet ist. Am zweckmässigsten wird der als Brennstoff dienende Koks mit den übrigen Stoffen fein vermahlen in den Ofen gebracht, um ein Ausscheiden des Graphits zu verhindern. Die Gebläseluft wird mit Rücksicht auf Brennstoffersparniss mässig vorgewärmt.

Kippbarer Schlackenwagen mit wagerecht geführten Tragzapfen und in Curven gleitenden Führungszapfen der Weilbacher Hütte (D. R. P. Nr. 132 646) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Curve die Form eines Kreisbogens erhält, dessen Mittelpunkt sich aus dem Schnittpunkt der Symmetrieachse zweier Punkte, welche man aus der Lage des Führungszapfens bei Mittelstellung und äusserster Kipplage der Pfanne erhält, mit der senkrechten Achse der Pfanne ergibt.

In der Fahrtrichtung kippbarer Schlackenwagen der Gewerkschaft deutscher Kaiser (D. R. P. Nr. 133 586) ist dadurch gekennzeichnet, dass der den Schlackenbehälter tragende Rahmen mittels Träger um eine zu den Wagenachsen parallele Mittelachse drehbar gelagert ist und in der wagerechten Stellung durch umlegbare Stützen gehalten wird, so dass bei deren Entfernung der Obertheil des Wagens leicht zum Kippen gebracht werden kann, wobei die dachförmigen Träger des Rahmens auf die ebenfalls dachförmigen Trägerbalken zu liegen kommen, und der Kasten abgleitet oder entleert werden kann.

Directe Eisenerzeugung. Nach F. Projahn (D. R. P. Nr. 136 776) tritt aus der ersten Kammer, in welcher Wasserstoff am meisten verbraucht wird, das Gas, schon stark mit Wasserdampf und Kohlensäure beladen, daneben aber noch Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd enthaltend, in die zweite, mit frischem, glühendem Eisenoxyd gefüllte Kammer. Hier werden auch die weniger energischen Reductionsmittel, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe, stärker in Anspruch genommen und ebenfalls in Wasserdampf und Kohlensäure übergeführt. Was aus der zweiten Kammer unverbraucht heraustritt, gelangt in die dritte Kammer u. s. f. Auf diese Weise werden die Nebenproducte, Wasserdampf und Kohlensäure, von den bereits reducirten Erztheilchen schnell entfernt und so unschädlich gemacht. Nachdem die Reduction in der ersten Kammer beendet ist, was durch eine Gasanalyse leicht festzustellen ist, wird diese Kammer ausgeschaltet, so dass nunmehr die zweite Kammer frisches Gas erhält u. s. f. Ein auf diese Weise durch Reduction mit Leuchtgas bei lebhafter Rothglut aus

Schwefelkiesabbränden hergestellter Eisenschwamm hatte nach einer im Februar 1900 von der Königl. chem. techn. Versuchsanstalt zu Berlin ausgeführten Analyse folgende Zusammensetzung:

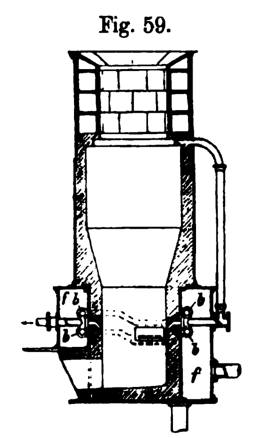
| | |
|---|---|
| Sauerstoff . . . . . . | 0,29 Proc. |
| Kohlenstoff . . . . . | 0,02 „ |
| Silicium . . . . . . . | 0,12 „ |
| Arsen . . . . . . . . | 0,02 „ |
| Schwefel . . . . . . . | 0,07 „ |
| Mangan . . . . . . . | Sp. |
| Kobalt und Nickel . . . | 0,09 „ |
| Kupfer . . . . . . . | 0,61 „ |
| Eisen . . . . . . . . | Rest, |

abzüglich der nicht bestimmten Verunreinigungen 98,78 Proc. An Erzen scheinen für dieses Verfahren besonders alle diejenigen geeignet zu sein, welche eine Röstung durchgemacht und in Folge des Schwefel-, Kohlensäure- oder Hydratwasserverlustes porös geworden sind. Sehr zu statten kommt dem Verfahren die sich mehr und mehr vervollkommnende Wassergaserzeugung.

Unmittelbare Eisenerzeugung will C. Otto (Chemzg. 1902, 181) durch Reduction mit Kohlenoxyd unter Druck erzielen.

**Cupolofenbetrieb.** Cupolofen mit Vorwärmung des Gebläsewindes durch die Abhitze des Ofens. Nach Koch & Kessebaum (D. R. P. Nr. 125 335) ist in der Windkammer *f* (Fig. 59) des Ofenmantels ein Rohr *b* in einem oder mehreren Strängen gelagert, welches durch die Abhitze des Ofens vermittels Rohr *a* erwärmt wird. An diesem Rohr *b* wird der Gebläsewind vorgewärmt. — Cupolofen mit Vorwärmung des Gebläsewindes nach The Sturtevant Engineering Co. (D. R. P. Nr. 126 215).

Fig. 59.



Cupolofenbetrieb. R. Beneke (Stahleisen 1902, 611) bezweifelt den Nutzen der Vorwärmung des Windes, da die Gefahr entstehe, dass die Kohle zu Kohlenoxyd statt zu Kohlensäure verbrenne [1]).

Roheisen zu Gusszwecken. G. Dillner (Oesterr. Bergh. 1902, 670) empfiehlt dringend das Roheisen nicht nach dem Bruch oder angeblichen Siliciumgehalt einzukaufen, sondern nach fortlaufenden Analysen.

Giessereibetriebe mit Berücksichtigung amerikanischer Einrichtungen bespricht B. Osann (Stahleisen 1902, 930). Ein neuer Stahlwerks-Cupolofen der Stumm'schen Werke in Neunkirchen bläst

1) Das ist nicht anzunehmen; vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie S. 187 (Leipzig 1900).

mit 82 bis 95 cm Wassersäule bei einem lichten Ofendurchmesser von 1,7 m in der Formebene und 10,27 m Schmelzsäulenhöhe. Der Koksverbrauch beträgt nur 6,3 Proc., was unter den Verhältnissen als ausserordentlich günstig gilt. Auch auf den Carnegiestahlwerken gehen Cupolöfen mit ungefähr gleicher Schmelzsäulenhöhe. Die stündliche Schmelzleistung des genannten Stahlwerks-Cupolofens beträgt 31 t. Es sind acht Formen mit 14 × 30 cm Blaseöffnung vorhanden. Eisenabbrand = 0,5 Proc., Manganverlust etwa 0,85 Proc.

Die Entfernung des Schwefels aus dem Koks und Roheisen im Cupolofen gelingt nach P. Reusch (Stahleisen 1902, 415) durch Zuschlag von Manganerz und Kalk.

Die Metallurgie des Cupolofens besprach H. E. Field auf der American Foundrymens Association (vgl. Stahleisen 1902, 963). Je grösser die Brennstoffgicht und je grösser der Schwefelgehalt des Koks, desto grösser ist im Allgemeinen der Betrag des vom geschmolzenen Eisen aufgenommenen Schwefels. Das Verhältniss des im Brennstoff vorhandenen Gesammtschwefels zu dem vom Eisen aufgenommenen Schwefel hängt ab von der Beschaffenheit des verwendeten Zuschlags, der Temperatur des Eisens und der Zusammensetzung des Brennstoffs und des Eisens. Eine angemessene Menge Zuschlag wird in einem heissgehenden Cupolofen einen grossen Theil des Schwefels unschädlich machen. Der organische Schwefel[1]) geht in das Eisen nicht in merklichen Mengen ein; hieraus erklärt sich, dass Giessereien, welche mit Kohle schmelzen, Gussstücke darstellen, bei denen das Verhältniss des aufgenommenen Schwefels zu dem im Brennstoff vorhandenen Gesammtschwefel geringer ist, als bei solchen Gussstücken, die aus mit Koks schmelzenden Giessereien stammen. Je grösser der Mangangehalt des Eisens ist, desto weniger Schwefel wird von dem Eisen aufgenommen, bei manganreichem Eisen kann möglicher Weise sogar eine Abnahme des Schwefelgehalts eintreten, indem der Schwefel als Schwefelmangan in die Schlacke geht. — Der Siliciumgehalt des Eisens verringert sich stets beim Durchgang durch den Cupolofen. Die Verbrennung des Siliciums hängt ab von der Sauerstoffmenge, mit welcher das Metall in Berührung kommt, und von der Zusammensetzung des aufgegebenen Roheisens. Je grösser die zugeführte Windmenge ist, desto mehr Silicium wird verbrannt, je höher der Siliciumgehalt des aufgegebenen Eisens, desto grösser ist auch der procentuale Verlust an Silicium beim Durchgang durch den Cupolofen. Ein Eisen, welches 4 Proc. Silicium enthält, wird bis 20 Proc. seines ursprünglichen Gehalts verlieren, während Eisen mit 0,2 Proc. Silicium kaum einen merkbaren Verlust erleidet. Auch der Kohlenstoffgehalt des Eisens hat einen bedeutenden Einfluss auf den Umfang der Siliciumverbrennung. — Phosphor wird von dem Eisen im Cupolofen aus dem Brennstoff in sehr kleinen Mengen

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2 (Braunschweig 1901).

aufgenommen. Der kleine Zuwachs an Phosphor ist der im Brennstoff ursprünglich vorhandenen Menge proportional. Von dem im Eisen ursprünglich vorhandenen Mangan wird ein Theil im Cupolofen verbrannt, wodurch die anderen Elemente theilweise vor dem Verbrennen geschützt werden. Der Manganverlust hängt von der Windmenge und dem Schwefelgehalt des Brennstoffs ab. Je grösser die zugeführte Windmenge ist, desto mehr Mangan wird verbrannt, je grösser der Schwefelgehalt des Brennstoffs, desto grösser ist der Procentsatz Mangan, welcher als Sulfid in die Schlacke geht. — Die Veränderung des Kohlenstoffgehalts wird durch die ursprüngliche Zusammensetzung des Roheisens und durch das Schmelzverfahren bedingt. In dem oberen Theil des Cupolofens wird eine gewisse Menge Kohlenstoff verbrannt; das Maass dieser Verbrennung hängt von der zugeführten Windmenge ab, sowie von der Zeit, welche das Eisen braucht, um durch die Oxydationszone des Ofens hindurchzugehen. Nachdem so ein Theil des Kohlenstoffs entfernt ist, kommt das geschmolzene Eisen mit der weissglühenden Koksschicht in Berührung und nimmt aus derselben Kohlenstoff auf. Je heisser das Eisen, je grösser die Menge des Brennstoffs und je länger das Eisen mit dem Brennstoff in Berührung ist, desto mehr Kohlenstoff wird aufgenommen werden. Wenn die Brennstoffmenge ausreicht, kann sogar mehr Kohlenstoff in das Eisen eingehen als vor den Formen verbrannt ist, und wird das letztere daher kohlenstoffreicher werden. Wenn dagegen die Windmenge reichlich und das Verhältniss des Brennstoffs zum Eisen knapp bemessen ist, so wird das Eisen in der Oxydationszone mehr Kohlenstoff verlieren, als es später wieder aufnehmen kann, und wird sich in Folge dessen der Kohlenstoffgehalt vermindern. Ein kohlenstoffreiches Eisen wird mit wenig Brennstoff im Cupolofen umgeschmolzen, an Kohlenstoff einbüssen, während ein kohlenstoffarmes Eisen, mit einem hohen Kokssatz geschmolzen, an Kohlenstoff gewinnen wird. — Silicium verringert bekanntlich die Aufnahmefähigkeit des Eisens für Kohlenstoff. Wenn man ein Roheisen mit z. B. 3 Proc. Gesammtkohlenstoff und 1 Proc. Silicium umschmilzt, wird man unter normalen Verhältnissen einen Zuwachs an Kohlenstoff erwarten, wenn man dagegen ein Roheisen mit 3 Proc. Kohlenstoff und 4 Proc. Silicium umschmilzt, kann man sicher sein, unter denselben Bedingungen einen Verlust an Kohlenstoff zu erhalten. Umgekehrt wird auch die Aufnahmefähigkeit des Eisens für Silicium durch Kohlenstoff beschränkt[1]). — Je nach Art der Fertigerzeugnisse bedarf man verschieden zusammengesetzter Eisensorten. Ofenplatten und ähnliche Artikel erfordern Dünnflüssigkeit und Weichheit; man muss daher für dieselben ein silicium- und phosphorreiches, dagegen verhältnissmässig kohlenstoff- und manganarmes Eisen benutzen. Für leichten Maschinenguss bedarf man eines Eisens, welches einen hohen Gehalt an Silicium,

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, Bd. 1, S. 187 (Leipzig 1900).

einen mittleren Gehalt an Kohlenstoff und Phosphor und wenig Schwefel und Mangan führt. Bei Maschinentheilen von mittlerem Gewicht muss Eisen mit einem mittleren Gehalt an Silicium und Kohlenstoff, aber arm an Phosphor und Mangan benutzt werden. Bei schwerem Maschinenguss, wo es mehr auf Gewicht als auf Festigkeit ankommt und wo das Gussstück frei von Schwindung und Saigerung sein muss, ist ein silicium- und phosphorarmes, dagegen kohlenstoff- und manganreiches Eisen erforderlich und kann auch ein etwas höherer Gehalt an Schwefel zugelassen werden. Von der Höhe der Formenebene hängt die Art und Weise ab, in welcher das Eisen dem Cupolofen entnommen wird. Bei niedrigen Formen muss das Eisen in dem Maasse, wie es schmilzt, beseitigt und entweder in Behältern aufbewahrt oder in kleinen Pfannen fortgeschafft werden. Bei hochliegenden Formen kann das Eisen sich im Herd ansammeln und in grossen Abstichen entfernt werden. Wenn man bei niedrig liegenden Formen Krahngiesspfannen benutzt, so sollten zwei Abflussrinnen vorhanden sein, um eine Giesspfanne zu füllen, während die andere in ihre Lage gebracht wird. Es ist oben erwähnt worden, dass für Herdplatten und ähnliche Erzeugnisse ein siliciumreiches, kohlenstoff-, schwefel- und manganarmes Eisen am besten geeignet ist, es ist auch erwähnt, dass der vom Eisen aufgenommene Gehalt an Kohlenstoff und Schwefel von der Höhe der Brennmaterialschicht abhängt. Es folgt daraus, dass das Eisen um so besser für den genannten Zweck passen wird, je niedriger die Formen liegen. Eisen für Maschinentheile von leichtem und mittlerem Gewicht, welche einen mittleren Kohlenstoffgehalt erfordern, ist gleichfalls vortheilhaft in einem Cupolofen mit niedrig liegenden Formen zu verschmelzen. Es wird für diese Erzeugnisse ein etwas siliciumärmeres Roheisen verwendet, in Folge dessen das Gusseisen kohlenstoffreicher als das Herdplatteneisen ausfällt; in Folge der niedrigen Brennstoffschicht ist der Schwefelgehalt nur gering.

**Bessemerverfahren.** Boden für Bessemeröfen, bei welchem feuerfeste Formsteine auf einer gewölbten Bodenplatte aufruhen, von W. Oswald (D.R.P. Nr. 134993) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Formsteine die Gestalt von Pyramidenstümpfen haben, deren gemeinsame Spitze mit dem Krümmungsmittelpunkt der Bodenplatte zusammenfällt.

Die Theorie des Bessemerverfahrens bespricht F. Fischer (Z. Ingen. 1902, 1006 u. 1367). Ponthière (J. 1898, 155) geht von einem weissen Roheisen folgender Zusammensetzung aus:

| | |
|---|---|
| Silicium | 1,00 Proc. |
| Mangan | 1,50 „ |
| Kohlenstoff | 3,50 „ |
| Phosphor | 1,40 „ |
| Schwefel | 0,01 „ |
| Eisen | 92,52 „ |

und gruppirt diese Stoffe in folgender Weise:

| | |
|---|---|
| Mangancarbid, $MnC_2$ . . | 1,40 Proc. |
| Mangansilicid, $Mn_7Si_2$ . | 0,64 „ |
| Manganphosphid . . . | Sp. |
| Mangansulfid . . . . | „ |
| Eisencarbid, $Fe_3C$ . . . | 46,50 „ |
| Eisensilicid, FeSi . . . | 2,58 „ |
| Eisenphosphid, $Fe_3P$ . . | 8,98 „ |
| Eisensulfid . . . . . | Sp. |
| Eisen, frei . . . . . | 39,90 „ |

Diese Verbindungen verwendet er nun bei seinen thermochemischen Berechnungen, wobei aber die Bildungswärme von Eisensilicid und Eisencarbid vernachlässigt, die von Eisenphosphid und die Manganverbindungen dagegen berechnet werden. Nach Troost und Hautefeuille[1]) bildet sich Eisencarbid unter Wärmeaufnahme, Mangancarbid und Eisensilicid unter Wärmeentwickelung. Alle diese Wärmetönungen gelten aber nur für das feste Eisen, nicht für das geschmolzene, wie es für den Bessemerprocess allein in Frage kommt. Die thermochemischen Berechnungen von Ponthière sind daher für den Bessemerprocess nicht zutreffend. — J. G. v. Ehrenwerth[2]) hat das Verdienst, die Entphosphorung des Eisens zuerst rechnerisch verfolgt zu haben; die thermochemischen Berechnungen treffen aber theilweise nicht mehr zu und sind wenig übersichtlich, da sie einmal auf 1 k Sauerstoff, dann auf 1 k Metall oder Oxyd bezogen werden. — Nach Versuchen von Kupelwieser, Snelus, Kessler, Bell[3]) und Gautier (J. 1890, 325) verbrennt zuerst das Silicium, dann der Kohlenstoff; nach Howe (J. 1890, 305) verbrennt bei niedrigem Siliciumgehalt Kohlenstoff von Anfang an. Nach F. Müller (Z. Ingen. 1878, 384) liegt die Entzündungstemperatur des Kohlenstoffes bedeutend über dem Schmelzpunkt des Gusseisens, etwa bei 1400°. Beginnt das Blasen bei 1200°, so muss die Temperatur des Metalles erst durch Verbrennung von Silicium auf 1400° gebracht werden, damit Kohlenstoff verbrannt werden kann. Bei hoher Anfangstemperatur und hohem Siliciumgehalt verbrennt Kohlenstoff mit Silicium von Anfang an. Der Bessemerprocess ist nach Müller eine mittelbare Verbrennung, die unmittelbare Verbrennung ist unmerkbar. Nur das Eisen soll beständig verbrennen, das gebildete und im Bade aufgelöste Oxyd seinen Sauerstoff auf die beigemengten Bestandtheile übertragen. — Dieser Theorie kann Verf. nicht zustimmen. — Beim basischen Verfahren in Hörde verbrennt nach Massenez (J. 1881, 41) das Silicium sehr rasch, Phosphor nimmt anfangs, entsprechend dem Abbrand des Eisens, zu; Kohlenstoff verbrennt anfangs träge, erst nach Entfernung des Siliciums rasch, und nach der Entkohlung verbrennt auch der Phosphor sehr rasch. Finkener

1) Compt. rend. 1880, 946; 1881, 1263; Ann. chim. phys. 7, 155; 9, 56; Chem. Centr. 1873, 142; 1875, 402; 1876, 292.

2) Sonderabdruck a. d. österr. Zft. f. Berg- u. Hüttenwesen 1879; Selbstverlag.

3) Dingl. 185, 30; 200, 25; 205, 437; 225, 264.

(J. 1881, 41; 1883, 137) bestätigt dies auch für die Rheinischen Stahlwerke. Der Güte des Herrn Dr. Geldmacher in Peine verdankt Verf. folgende Analysenreihe über den Verlauf des dortigen Processes:

| | C | P | Mn | Si |
|---|---|---|---|---|
| Metall | 3,18 | 2,61 | 0,91 | 0,08 |
| nach 2 Minuten | 3,15 | 2,24 | 0,54 | 0,06 |
| „ 4 „ | 1,99 | 2,10 | 0,36 | 0,04 |
| „ 6 „ | 0,99 | 1,96 | 0,30 | 0,04 |
| „ 8 „ | 0,06 | 1,81 | 0,24 | 0,04 |
| „ 12 „ | — | 0,06 | 0,12 | 0,03 |

Dieses abweichende Verhalten des Phosphors gegenüber den früheren Versuchen in Hörde u. s. w. wird voraussichtlich durch das Fehlen des Siliciums veranlasst. — Snelus (Engineer 1871, 167) untersuchte die durch ein Eisenrohr angesaugten Gasproben einer Bessemerbirne. Die erste Probe enthielt neben Stickstoff nur Kohlensäure und etwas freien Sauerstoff; dann traten steigende Mengen von Kohlenoxyd auf. Snelus bestreitet die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen, welche Williams (Dingl. 202, 263) annimmt. Weitere Analysen wurden von Akermann und Tamm[1]) ausgeführt. Letzterer untersuchte auch den Rauch, welcher wesentlich aus Manganoxydul bestand. Die durch ein 45 mm weites Eisenrohr entnommenen Gasproben enthielten stets überschüssigen Sauerstoff, anfangs nur Kohlensäure, dann aber Kohlenoxyd und Wasserstoff. — Alle durch ein Eisenrohr genommenen Gasproben sind unzuverlässig; gewöhnlich ist das Rohr verrostet, so dass Kohlenoxyd und Wasserstoff oxydirt werden, während blankes Eisen Sauerstoff aufnimmt. Da in Folge der 15 bis 16 mm weiten Düsen und des nur 0,3 m hohen Metallbades viel freier Sauerstoff entwich, der nun in der Birne über dem Eisen und im heissen Ende des Eisenrohres mehr oder weniger Kohlenoxyd und Wasserstoff verbrannte, so sind diese Gasanalysen nicht geeignet, ein zuverlässiges Bild über die Vorgänge im Bade zu geben. — Im Sommer 1880 entnahm Verf. an der Mündung einer Bessemerbirne in Hörde durch ein Porzellanrohr[2]) eine Reihe von Gasproben, die dann über Quecksilber untersucht wurden. Die Analysen ergaben von Anfang an fast nur Kohlenoxyd; freien Sauerstoff nur am Schluss. Leider sind die Aufzeichnungen durch einen Unfall verloren gegangen, so dass die Analysen nicht veröffentlicht werden konnten. — Die Berechnung der Wärmeverhältnisse des Bessemerprocesses wird anschaulich, wenn man sie auf das Atom- bez. das Moleculargewicht in Kilogramm bezieht, wie folgende Zahlentafel zeigt.

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1872, 430; 1874, 76, 81 u. 420; 1875, 437.

2) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 1, S. 222.

| | auf 1 Atom Sauerstoff | ab Sauerstoffwärme | ab Luftwärme |
|---|---|---|---|
| $Fe + O = FeO + 750$ . . . . hw[1]) | 750 | 702 | 520 |
| $3Fe + 4O = Fe_3O_4 + 2647$ . . „ | 662 | 614 | 432 |
| $Mn + O = MnO + 950$ . . . . „ | 950 | 902 | 720 |
| $Si + 2O = SiO_2 + 2208$ . . . „ | 1104 | 1056 | 874 |
| $S + 2O = SO_2 + 690$ . . . . „ | 345 | 297 | 115 |
| $2P + 5O = P_2O_5 + 3700$ . . . „ | 740 | 692 | 510 |
| $C + O = CO + 294$ . . . . . „ | 294 | 256 | 64 |
| $C + 2O = CO_2 + 976$ . . . . „ | 488 | 440 | 258 |
| $3CaO + P_2O_5 = Ca_3(PO_4)_2 + 1430$ „ | — | — | — |
| $FeO + SiO_2 = FeSiO_3 + 350$ . . „ | — | — | — |
| $Fe + Si + 3O = FeSiO_3 + 3360$ . „ | 1137 | 1089 | 907 |

Der Werth für FeO wurde von Favre und Silbermann bestimmt, der für $Fe_3O_4$ von Berthelot, der für MnO geschätzt nach Thomsen, der für $SiO_2$ von Troost und Hautefeuille (C. r. 1870, 252) für amorphes Silicium bestimmt, der für $P_2O_5$, $SO_2$ und Phosphat von Berthelot. Für die Bildung von Eisensilicat nahm Tholander die für Eisenacetat gefundenen 310 w an; grösser ist die Aehnlichkeit mit Carbonat und daher 350 hw wahrscheinlicher. — Die Brennwerthe sind so bestimmt, dass Ausgangstoffe und Erzeugnisse gewöhnliche Temperatur hatten. Es müsste daher, streng genommen, die Wärme bestimmt werden, welche durch die Rohstoffe (geschmolzenes Eisen, Pressluft, Kalk) eingeführt und diejenige, welche durch Gase, Eisen und Schlacke abgeführt wird. Die Schmelzwärme des Eisens, der Schlacke (J. 1886, 61; 1898, 143) und der Gase ($CO_2$, $H_2O$) schwankt aber sehr, so dass diese umständliche Berechnung doch nicht genau wird. Es soll daher hier angenommen werden, dass Eisen und Schlacke im Durchschnitt 1400° warm sind und die zugeführte Luft und die entweichenden Gase dieselbe Temperatur haben. — Um 1 k-Atom Sauerstoff = 11,1 cbm auf 1400° zu erwärmen, sind 48 hw erforderlich[2]). Der Sauerstoff ist mit 41,8 cbm Stickstoff gemischt, dessen Erwärmung 180 hw erfordert; somit sind für rd. 53 cbm Luft 230 hw[3]) nöthig. — Die zweite Spalte der Tabelle zeigt, wie viel Wärme die Stoffe bei der Verbindung mit 1 Atom (16 k = 11,1 cbm) Sauerstoff geben, die dritte Spalte dieselbe Wärme nach Abzug der 48 hw für die Erwärmung des Sauerstoffes, die letzte die Wärmemenge, welche beim Blasen mit atmosphärischer Luft nutzbar bleibt. Danach liefert Silicium bez. die Bildung von Silicat die meiste Wärme, dann folgt Mangan, dessen Wirkung aber durch theilweise Verflüchtigung beeinträchtigt wird. Beim

1) 1 hw = 100 w.
2) Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 4. Aufl., S. 47.
3) Die durch Zusammenpressen der Luft erzeugte Wärme ist, weil sehr schwankend, nicht berücksichtigt.

Phosphor wird die Verbindungswärme von Kalk mit Phosphorsäure wohl durch die Erhitzung des Kalkes und das Schmelzen des Phosphates aufgewogen, so dass kaum mehr als 510 hw zu rechnen sind. Die Verbrennung des Kohlenstoffes zu Kohlenoxyd ist für die Erwärmung des Eisens unwesentlich, meist auch die Bildung von Kohlensäure, da wegen der mit der Temperatur stark steigenden specifischen Wärme viel mehr Wärme entführt wird als durch die gleichen Mengen anderer Gase, so dass von den 258 hw kaum 200 hw nutzbar bleiben; übrigens ist die Bildung von Kohlensäure meist verhältnissmässig gering. — Würde die eingeblasene Luft auf etwa 700° vorgewärmt, so würden die Wärmewerthe der letzten Spalte um etwa 115 hw erhöht werden; die praktische Durchführung dieses Verfahrens durch Heyrowsky (Dingl. 216, 88) hat aber keinen Beifall gefunden. Auch das Trocknen der eingeblasenen Luft, um Störungen durch ihren Feuchtigkeitsgehalt zu vermeiden, dürfte selten lohnen. — Wesentlich günstiger würde die Einführung von Sauerstoff statt Luft sein. Es wäre dann nur $^1/_5$ der Gasmenge erforderlich, somit auch nur $^1/_5$ der Gebläsearbeit, Maschinengrösse u. s. w. Dazu kommt der viel grössere Wärmewerth (3. Spalte), so dass man in der Auswahl des Roheisens viel weniger beschränkt wäre als jetzt. Besonders für Kleinbessemerei für Stahlguss u. s. w. kann dies von solcher Bedeutung sein, dass die Kosten des Sauerstoffes (z. B. nach Linde) reichlich aufgewogen würden. — Die Behauptung, der Bessemerprocess beruhe lediglich auf mittelbarer Verbrennung, wie der Puddelprocess, ist nicht richtig. Beim Puddelprocess werden, wie Analysen des Verfassers bestätigen (J. 1881, 35), die nur wenige Procente freien Sauerstoff enthaltenen Verbrennungsgase über das noch meist mit Schlacke bedeckte Eisen geführt, beim Bessemerprocess dagegen an Sauerstoff viel reichere Luft hindurchgepresst. Die Angabe, die Entzündungstemperatur des Kohlenstoffes liege bei 1400°, widerspricht aller Erfahrung [1]), ist daher ebenfalls zurückzuweisen. — Wird beim Bessemerprocess atmosphärische Luft durch das flüssige Roheisen geblasen, so verbrennen alle Stoffe, welche mit Sauerstoff in Berührung kommen, so dass zunächst nur von unmittelbarer Verbrennung die Rede sein kann. Die so gebildeten Oxyde treten aber sofort mit den übrigen Bestandtheilen des Metallbades in Wechselwirkung. Allgemein verbreitet [2]) ist die Reaction:

$$C + CO_2 = 2\,CO - 388\text{ hw},$$

so dass sich also 12 k Kohlenstoff mit 44 k Kohlensäure unter Bindung von 388 hw vereinigen; diese Wirkung des Kohlenstoffes bedingt demnach eine wesentliche Abkühlung des Metallbades. Nach Troost und Hautefeuille (a. a. O.) gibt Roheisen, mit Kieselsäure oder Silicaten geschmolzen, Kohlenoxyd und Silicium, welches vom Eisen aufgenommen wird:

---

1) F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 199.
2) F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 4. Aufl., S. 4.

$$C_2 + SiO_2 = 2\,CO + Si - 1620 \text{ hw}.$$

Diese Reaction erfordert aber einen Wärmeverbrauch von 1620 hw, wird also wohl nur bei sehr hoher Temperatur stattfinden können. Dagegen erfolgen die Reactionen

$$Si + CO_2 = SiO_2 + C + 1232 \text{ hw}$$

und

$$Si + 2\,CO = SiO_2 + 2\,C + 1620 \text{ hw}$$

unter sehr grosser Wärmeentwickelung und danach besonders lebhaft. Aehnlich verhält sich Mangan:

$$Mn + CO_2 = MnO + CO + 268 \text{ hw}$$

und

$$2\,Mn + CO_2 = 2\,MnO + C + 924 \text{ hw},$$

dazu:

$$MnO + SiO_2 = MnSiO_3 + \text{etwa } 350 \text{ hw},$$

so dass also die Verbrennung des Mangans in Kohlensäure und die Verschlackung unter erheblicher Wärmeentwickelung stattfindet. — Auch die Reaction:

$$Mn + CO = MnO + C + 656 \text{ hw}$$

wird sehr leicht vorkommen. — Silicium und Mangan schützen also nicht etwa den Kohlenstoff vor Verbrennung, sondern sie reduciren die Verbrennungsproducte des Kohlenstoffes und veranlassen so die Zurückführung desselben in das Eisen. — Viel schwächer ist die Wirkung des Eisens. Nach Akermann (J. 1883, 53) beginnt die Reduction von Eisenoxyd durch Kohlenoxyd schon bei 300°. Nach Finkener (J. 1883, 139) gibt Eisen in Kohlensäure bei dunkler Rothglut Kohlenoxyd:

$$3\,Fe + 4\,CO_2 = Fe_3O_4 + 4\,CO - 81 \text{ hw}.$$

Andererseits gibt Eisenoxyd in Kohlenoxyd bei dunkler Rothglut Kohlensäure:

$$Fe_3O_4 + 4\,CO = 3\,Fe + 4\,CO_2 + 81 \text{ hw}$$

und bei sehr hoher Temperatur

$$Fe_3O_4 + 8\,CO = 3\,Fe + 2\,C + 6\,CO_2 - 1071 \text{ hw},$$

also starke Wärmebindung, so dass die letzte Reaction nur in sehr beschränktem Umfange stattfinden wird. Schwach ist ferner die Umsetzung:

$$2\,Fe + 3\,SiO_2 = 2\,FeSiO_3 + Si + 104 \text{ hw}.$$

Phosphor wird nach Bell (Dingl. 225, 264; 229, 184) bei niederer Temperatur in die Schlacke übergeführt, bei hoher umgekehrt aus der Schlacke in das Eisen. Finkener (a. a. O.) bestätigte durch Laboratoriumsversuche die Reducirbarkeit der Eisenphosphate. Durch Zusatz von Kalk ist die Entphosphorung bekanntlich sehr gut durchführbar. Die Wärmetönung der möglichen Umsetzungen ist leider noch wenig bekannt. — Wir haben also beim Bessemerprocess neben der directen Verbrennung eine Reihe umkehrbarer Reactionen, welche einem Gleichgewichtszustande zustreben, welcher von der Wärmetönung, der Temperatur und den Mengenverhältnissen abhängig ist; von Einfluss ist ferner

die Zeitdauer der Aufeinanderwirkung. Zur völligen Klarstellung dieser Verhältnisse sind noch umfassende Versuche im Laboratorium, ferner an der Birne selbst durch Untersuchung des Metalles, der Schlacke und der Gase (durch Porzellanrohr entnommen) erforderlich.

Das Verhalten von Silicium und Mangan zu Kohlenoxyd und Kohlensäure untersuchte E. Krüger auf Veranlassung des Verf., um zu prüfen, ob die theoretischen Erwägungen S. 149 thatsächlich zutreffen. In ein Porzellanrohr wurde ein Schiffchen mit Silicium bez. Mangan (von Merck) geschoben, dann die Luft durch Kohlenoxyd bez. Kohlensäure verdrängt und nun das Rohr im Gasgebläseofen auf Weissglut erhitzt. Bei den Versuchen mit Kohlenoxyd hatte 1 g Mangan 0,12 g an Gewicht zugenommen; auf dem oberflächlich oxydirten Mangan und im Rohr war Kohlenstoff abgeschieden. In gleicher Weise erfuhr 1 g Silicium eine Gewichtszunahme von 0,26 g unter Abscheidung von Kohlenstoff im Rohr, entsprechend

$$Mn + CO = MnO + C,$$
$$Si + 2\,CO = SiO_2 + 2\,C.$$

Die Proben waren nicht geschmolzen, dem entsprechend nur oberflächlich oxydirt; beim Bessemerprocess würden diese Reactionen ausserordentlich viel rascher verlaufen. Bei den Versuchen mit Kohlensäure hatte 0,1 g Silicium 0,046 g an Gewicht zugenommen, 0,5 g Mangan 0,12 g; letzteres war geschmolzen. Kohlenstoff war nicht abgeschieden, weil durch Kohlensäure vergast nach

$$CO_2 + C = 2\,CO;$$

Kohlenoxyd wurde nachgewiesen, entsprechend den Reactionen:

$$Si + CO_2 = SiO_2 + C,$$
$$2\,Mn + CO_2 = 2\,MnO + C.$$

Das Trocknen von Luft für Bessemerbirnen oder Hochöfen geschieht nach J. Gayley (D. R. P. Nr. 133 383) durch Abkühlung, indem die Luft vor ihrem Eintritt in die Gebläsemaschine durch eine oder mehrere unter einander verbundene und zeitweilig von einander zu trennende Kühlkammern in Unterbrechungen durchgesaugt wird, wobei sie abwechselnd in Ruhe und Bewegung gesetzt wird.

Zur Rückkohlung von Flusseisen mittels Calciumcarbid wird nach L. M. Bullier (D. R. P. Nr. 126 997) in das schmelzflüssige Metallbad nicht das Calciumcarbid oder ein Alkalierdcarbid allein, sondern eine Mischung des Carbids und eines Körpers eingeführt, welcher fähig ist, mit dem Carbid in Reaction zu treten, dasselbe zu zersetzen und den Kohlenstoff freizumachen. Als ein solches Reagens kann man mit Vortheil ein Halogensalz anwenden, dessen Metall nicht befähigt ist, sich in Carbid umzuwandeln oder mit Kohlenstoff zu verbinden. Unter solchen Verhältnissen wird der Kohlenstoff des Calciumcarbids durch die Vereinigung des Metalloids (Chlor u. s. w.) mit dem Calcium in Freiheit gesetzt und es verbindet sich derselbe in statu nascendi leicht mit dem Eisen in der Weise, dass Stahl erzeugt wird. — Die Halogensalze haben sich als Reagens ganz besonders bewährt, weil

ihre Einwirkung auf das Carbid eine sehr schnelle ist und als Nebenproduct leicht schmelzbare Verbindungen liefert, welche auf das hergestellte Metall ohne schädliche Einwirkung sind; man kann jedoch auch dem Alkalierdcarbid jeden beliebigen Körper zumischen, welcher in der angegebenen Weise geeignet ist, die Zersetzung des Carbids zu bewirken.

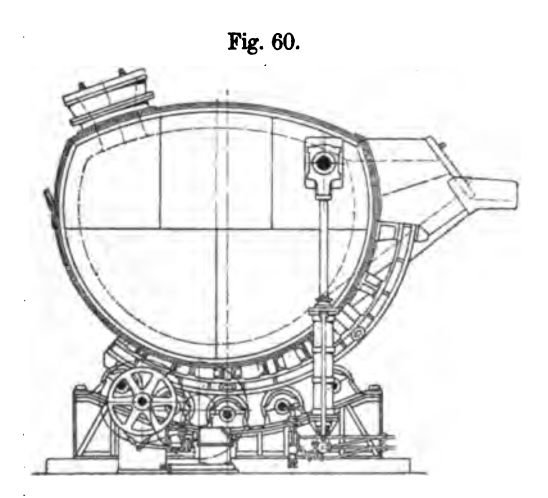
Um die Längsachse drehbarer und beheizbarer Roheisenmischer mit Querwand von R. M. Daelen (D. R. P. Nr. 135 388) ist dadurch gekennzeichnet, dass in der Querwand ein mit einem verschliessbaren Aufgebetrichter verbundener Kanal angeordnet ist, zu dem Zweck, dem Roheisenbad unterhalb der Schlackendecke Zuschläge zuführen zu können.

Roheisenmischer bespricht Nockher (Z. Ingen. 1902, 430). In einer Broschüre: „Recueil des résultats avec diagrammes des fontes chargées aux mélangeurs" sagt J. Meyer über die Vorzüge von Roheisenmischern Folgendes: 1) Mit Hilfe eines Mischers kann man die zeitweiligen oder zufälligen Unregelmässigkeiten in der Lieferung der Oefen ausgleichen; die für die Birne untauglichen Stiche in die Kaltgusshalle sind ausgeschlossen. — 2) Bei jeder Stockung, wie sie in einem Stahlwerk nicht selten vorkommt, ist es möglich, die ganze Menge Eisen, welche der Mischer fassen kann, flüssig aufzubewahren, anstatt sie in die Halle fliessen zu lassen. Dieser Vortheil ist besonders schätzenswerth in den Ländern, wo die Sonntagsruhe eingeführt ist. Ohne Mischer müssen diese Gussmassen in zweiter Schmelzung verbraucht oder während der Woche in den Hochöfen wieder geschmolzen werden. — 3) Der Betrieb des Stahlwerkes und der Hochöfen gestaltet sich unabhängiger von einander, und die Arbeitstheilung auf beiden ist leichter. — 4) Das Eisen wird nicht mehr in der Pfanne gemischt, letztere bleibt demnach bei einem Ofen stehen. Die Anzahl der Stiche vermindert sich, in Folge dessen bleiben die Stichlöcher besser erhalten und Durchbrüche werden seltener. — 5) Die Gleichmässigkeit in der chemischen Zusammensetzung sowie in den Temperaturen des Roheisens, die durch eine geschickte Leitung und Handhabung des Mischers erzielt wird, bietet eine sichere Gewähr für die Regelmässigkeit der Arbeit im Stahlwerk. Die gleichmässige Beschaffenheit des Stahles ist desto sicherer, je gleichmässiger der vom Mischer zugeführte Guss ist. Diese gleichmässige Zusammensetzung lässt sich in einem so hohen Grade durch Mischung des Gusseisens in der Pfanne oder selbst durch Wiederschmelzen im Cupolofen nicht erzielen. — 6. Der Zusatz von Kalk lässt sich ebenfalls genau bestimmen, da man mit gleichmässigem Eisen zu thun hat. Stellt man die Giesspfanne, welche das Eisen vom Mischer zur Birne befördert, auf eine unter dem Ausguss des Mischers angebrachte Wage, so kann man in die Pfanne eine genau bestimmte Gussmenge für jeden Einsatz fliessen lassen. Man schätzt die Ersparniss an Kalk auf 2 bis 3 Proc. In Folge dieses geringeren Zusatzes von Kalk zum Metallbade sowie der Ausscheidung eines Theiles Mangan und

Kieselsäure im Mischer nimmt der Gehalt an Phosphorsäure und demgemäss auch der Werth der Thomasschlacke zu. — 7) Die Gleichmässigkeit des Roheisens hat zur Folge, dass die Verluste durch Verspritzen vermindert werden. Ferner wird durch die genaue Bestimmung der entsäuernden und Kohlenstoff gebenden Stoffe die Erzeugung von Stahl zweiter Güte beschränkt. — 8. Die Gebläsedauer für die verschiedenen Einsätze ist gleichmässiger und kürzer, weil das Gusseisen beim Austritt aus dem Mischer weniger Silicium, weniger Mangan und weniger Graphit enthält, welch letzterer besonders die Ausscheidung des Phosphors trotz verstärkten Ueberblasens verzögert. Das Eisen gelangt zur Birne unter wenig veränderlichen Temperaturen und mit stets gleicher Zusammensetzung. Die grösste Regelmässigkeit in der Ausscheidung des Phosphors, die geringe Zeitdauer, welche die Einsätze erfordern, sowie die grössere Sicherheit und Genauigkeit, mit der sie sich vornehmen lassen, gestatten eine Mehrleistung von 6 bis 10 Einsätzen in 24 Stunden. — 9. Die Aufstellung des Mischers mit Wage erleichtert und gestattet eine genaue Bestimmung der Ferromangan- und Spiegelmengen, wodurch wiederum an diesen Stoffen gespart und trotzdem gut entsäuerter Stahl mit regelrechtem Mangangehalt erzielt wird. Es ist bei unmittelbarer Verarbeitung des aus dem Hochofen fliessenden Gusses der Verspritzung wegen sehr schwierig, die Mengen Ferromangan und Spiegeleisen genau zu bestimmen und gesunden Stahl mit dem zutreffenden Gehalt an Mangan und Kohlenstoff zu erzeugen. — 10. Die Ausmauerung und die Bodenbekleidung der Birne werden bei der Verarbeitung des Roheisens von gleichmässiger Beschaffenheit weniger angegriffen, die Gebrauchsdauer der Birne verlängert sich und es entstehen geringere Unterhaltungskosten. — Ausserdem verschwinden die Verstopfungen der Birnenöffnungen, welche durch die heftigen Verspritzungen hervorgerufen werden, fast gänzlich. Die an den Birnenöffnungen sich bildenden Ansätze lassen sich nur schwer entfernen und verursachen andauernde und häufige Stockungen und demnach eine verringerte Erzeugung. — Die Vortheile, die sich durch den Mischer erzielen lassen, sind schwer abzuschätzen. Es wird behauptet, dass sich die Ersparniss auf rd. 4 Mk. für 1 t Stahl beläuft, und die vorliegenden Ergebnisse beweisen, dass der Mischer gute Dienste leistet, besonders in den Fällen, wo die Hochöfen einen unregelmässigen Gang haben und durch Erzeugung von wenig manganhaltigem und kaltem schwefeligem Roheisen grosse Verluste verursachen, sowie die Selbstkosten des Roheisens erhöhen. Der Mischer erzeugt aber mit den unähnlichsten Sorten ein Eisen von grosser Gleichmässigkeit und tadelloser Zusammensetzung. Es ist wahrscheinlich, dass die Mischer ebenfalls in umfangreichen Giessereien, in denen man unmittelbar aus den Hochöfen Rohre und grosse Gussstücke giesst, mit Erfolg angewandt werden können. — Dass J. Meyer die Vorzüge, die der Mischer bietet, in dieser Schilderung nicht übertrieben hat, wird bewiesen durch die schnell zunehmende Verbreitung, welche die Mischer in den letzten Jahren gefunden haben.

Die Kippmischer zur Aufnahme von je 250 t flüssigen Roheisens haben 4,6 m Durchm. bei 8,3 m Länge und sind bis zur Schlackenzone mit Magnesitsteinen ausgemauert. Die Mischer ruhen des grossen Gewichtes wegen auf je zwei Sattelstücken, welche eine Walze umschliessen. Der Stützpunkt des Mischers ist derart gewählt, dass die entleerte Birne im Gleichgewicht liegt. In der tiefsten hinteren Lage sitzt der Mischer auf einem in den Unterbau eingelassenen Stuhl. Eine vollständige Entleerung des Mischers ist auch dann möglich, wenn er im hinteren Theile ausgebrannt ist. — Der in Fig. 60 dargestellte Rollmischer ist zur Aufnahme von je 200 bis 220 t flüssigen Roheisens bestimmt. Auf je vier mit dem Unterbau verankerten Kastenträgern sind 20 Rollenlager mit 10 Rollen angeordnet, die den Mischer tragen. Zwei Laufkränze und zwei Zahnkränze sind mit dem cylindrischen Theil des Mischers verschraubt. Die aus Kugel- und Cylinderabschnitten bestehende Form des Mischers macht eine weitere Aussteifung des Blechgefässes unnöthig. Die Ausgussöffnung ist so gestaltet, dass das Eisenbad bequem zu übersehen ist und die Schlacke gut abgezogen werden kann.

Fig. 60.



Mit Rücksicht auf die im Ausguss enthaltene, beim Abgiessen sich noch vergrössernde Eisenmasse ist der Rollkranz nicht gleichachsig mit dem Mischer angeordnet, sondern excentrisch, damit in allen Stellungen des Mischers und bei den verschiedenen Füllungen auf der Seite des Eingusses genügend Uebergewicht bleibt, um ihn aufzurichten. — Das Kippen wird durch einen Elektromotor von 26 Pf. mit Schnecke und Zahnradvorgelege bewirkt. Der Vorzug vor den Kippmischern ist in einem nicht unbeträchtlich geringeren Kraftverbrauch im Betriebe zu suchen, wohingegen sie ein grösseres Anlagecapital erfordern. Die Rollmischer sind nicht nur in der Schlackenzone, sondern vollständig mit Magnesit der Veitscher Magnesitwerke in Veitsch (Steiermark) ausgekleidet. Diese etwas theure Art der Ausfütterung hat sich bestens bewährt; denn der erste Mischer hat eine Betriebszeit von einem Jahre ohne jede Ausbesserung ausgehalten, so dass die Mehrkosten der Ausmauerung durch Ersparnisse im Betriebe mehrfach eingebracht sind. — Die von der Cölnischen Maschinenbau-A.-G. ausgeführten Mischeranlagen sind seit 2 bis 4 Jahren

im Betriebe. Die Dauer des Blasens, welche früher durchschnittlich 15 Minuten betrug, ist jetzt auf rd. 11 Minuten zurückgegangen. Dem Gang der Hochöfen kann ein breiterer Spielraum gelassen werden, und vor allen Dingen ist die Stetigkeit des Stahlwerkbetriebes gegen die mannigfachen Zufälligkeiten des Hochofenbetriebes und deren Folgen gesichert. — Vom Eisen- und Stahlwerk Hoesch ist am 21. April 1899 das Ergebniss eines mehrmonatigen Vergleiches der Erzeugungszahlen vom 1. Juni 1898 bis 20. September 1898 vor Inbetriebsetzung der Mischer und vom 1. October 1898 bis 20. Januar 1899, in welcher Zeit mit Mischern gearbeitet wurde, wie folgt angegeben:

1) Ermässigung des Abbrandes von 14,72 Proc. auf 12,86 Proc., d. h. um 1,86 Proc.

2) Verminderung des Koksverbrauches für 1 t Stahl von 54,3 k auf 43,3 k, d. h. um 11 k.

Es hatte für die zuerst genannte Zeitspanne betragen:

| | |
|---|---|
| der Roheiseneinsatz . . . . . . . . . | 66 424 t |
| die Stahlerzeugung . . . . . . . . . | 56 714 „ |
| Preis für 1 t Roheisen durchschnittlich . | 55,71 Mk. |
| „ „ „ Koks „ . | 14,96 „ |

Die Mehrkosten des Betriebes ohne Mischer berechnen sich also wie folgt:

1) Verlust durch Mehrabbrand
1,86 Proc. von 66 424 t = 1235 t Roheisen zu 55,71 Mk. = 68 829,70 Mk.
2) Mehrverbrauch an Koks
56 714 t Stahl zu 11 k = 623,854 t zu 14,96 „ = 9 332,86 „
zusammen 78 162,56 Mk.

Der Abbrand wurde nach längerem Betriebe der Mischer sogar auf 12 Proc. herabgedrückt, was für obige 56 714 t Stahl eine weitere Ersparniss von rd. 31 000 Mk. bedeutet. Der Mischerbetrieb brachte also für 56 714 t eine Ersparniss von 109 162,56 Mk., d. h. 1,92 Mk. für 1 t Stahl. Die eigentliche Mischeranlage des genannten Werkes hat sich hiernach in wenigen Monaten völlig selbst bezahlt.

Zerkleinern von Thomasschlacken. Nach W. Mathesius (D. R. P. Nr. 137 345) zerfallen Schlacken ohne Ueberschuss an Aetzkalk, wenn sie der Einwirkung von Wasserdampf höherer Spannung im geschlossenen Gefäss unterworfen werden. Es ist wahrscheinlich, dass dieses Zerfallen darauf beruht, dass das vierbasische Calciumphosphat in Reaction mit Wasser eine Umlagerung erfährt. Hierbei muss allerdings die Einwirkung des Wassers eine möglichst innige sein und hat sich zur Herbeiführung der Reaction die Anwendung gespannten Wasserdampfes als das beste Mittel erwiesen. Die erstarrte Schlacke wird so in geschlossenen Gefässen der Einwirkung gespannten Wasserdampfes ausgesetzt. Die Höhe des Dampfdruckes für die verschiedenen Schlacken ist eine verschiedene. So findet der Zerfall der saueren Schlacken und solcher, die viel Eisenoxydul enthalten, im Allgemeinen bei höheren Dampfdrucken statt, als dies bei minder saueren Schlacken der Fall ist. Nachdem die Schlacke gedämpft und zerfallen ist, wird dieselbe auf einen Rost entleert, auf welchem zunächst eine Sonderung

der eigentlichen zerfallenen Schlacken von etwa beigemengten grösseren Stücken von Fremdkörpern, wie Stücken des Ofenmaterials oder dergl. stattfindet. Sodann wird die Schlacke am besten noch durchgesiebt, wobei bei 1 mm Maschenweite fast alle beigemengten Eisentheilchen und ein Theil der Silicate zurückbleiben. Die Schlacke wird nunmehr durch einen einfachen Mahlprocess (Rohrmühle oder dergl.) handelsfertig gemacht und kann ohne Weiteres auf ein Silo gebracht werden.

**Siemens-Martinverfahren.** Zur Herstellung von Martinstahl wird nach A. Monell (D. R. P. Nr. 136 496) in einen Siemens-Martinofen mit basischem Futter ungefähr die gleiche Menge des jetzt in Anwendung kommenden ungebrannten Kalkes in einen Ofen gewöhnlicher Grössenverhältnisse eingetragen mit Posten von 50 Proc. Roheisen und Abfällen und einem Zusatz von Eisenerz oder Eisenoxyd ungefähr gleich 20 Proc. des Gewichtes des angewendeten Roheisens; die Menge des zur Verwendung gelangenden Erzes oder Oxyds kann jedoch je nach dem gewünschten Kohlenstoffgehalt in dem fertigen Product noch geändert werden. Diese Massen werden zusammen erhitzt, bis das Erz Rothglut angenommen hat; während sie sich aber noch ganz oder vollkommen im ungeschmolzenen Zustande befinden, wird die aus Roheisen bestehende Post in geschmolzenem Zustande, welche man entweder direct aus einem Hochofen, aus einem Mischbehälter oder einem Cupolofen entnimmt, in den Martinofen, und zwar mit möglichster Beschleunigung und, wenn möglich, auf einmal eingeführt. Dadurch entsteht eine heftige Reaction unter fast sofortiger Bildung einer basischen Schlacke; dabei wird der in dem Roheisen enthaltene Phosphor, das Silicium und das Mangan mit grosser Schnelligkeit oxydirt, da das Material noch verhältnissmässig niedere Temperatur besitzt und gleichzeitig oxydirt sich auch ein Theil des Kohlenstoffes. Nach Verlauf von einem etwa eine Stunde betragenden Zeitraum ist der Phosphor zum grössten Theil aus dem Metall entfernt, so dass sein Gehalt auf weniger als 0,1 Proc. (was der höchst zulässige Procentsatz von Phosphor bei gewöhnlichem, nach dem sauren Bessemerverfahren hergestellten, im Handel vorkommenden Stahl ist) und zweckmässiger Weise sogar bis auf 0,04 Proc. oder noch weniger herabgedrückt ist, wofern der ursprüngliche Phosphorgehalt 0,5 bis 0,8 Proc. betrug; dabei ist alles Silicium und Mangan mit dem Phosphor entfernt, und auch ein Theil des Kohlenstoffes durch den Erzzusatz oxydirt worden. Wenn die bei den hierbei eintretenden Reactionen gebildete Schlacke den Phosphor und das Silicium aus dem Eisen aufgenommen hat, wird die Schlacke aus dem Ofen in dem Maasse, als sie sich bildet und an die Oberfläche kommt, entfernt, oder man kann sie auch auf einmal abziehen. Nach etwa einer Stunde nach der Einführung des geschmolzenen Metalles ist die Entfernung der Schlacke beendet, und zwar empfiehlt es sich, dieselbe so vollständig als möglich abzuziehen. Bei der praktischen Ausführung des Verfahrens empfiehlt es sich, etwa 80 Proc. der Gesammtmenge der Schlacke abzuziehen und das geschmolzene Metall fast unbedeckt zu

lassen. Durch diese Behandlungsweise wird das Metall entphosphort, und die den Phosphor und das Silicium enthaltende Schlacke wird in jenem Stadium des Verfahrens abgezogen, während das Metall noch eine verhältnissmässig niedere, für diesen Zweck besonders günstige Temperatur besitzt, indem bei hoher Temperatur der Phosphor nur theilweise und unvollständig und ohne den Kohlenstoffgehalt herabzudrücken, entfernt werden kann. — Obschon das Metall durch die beschriebene Behandlungsweise fast vollständig entphosphort ist, und der Phosphor mit der Schlacke oben abgezogen wird, so ist die Entkohlung doch noch nicht vollständig, d. h. der Kohlenstoffgehalt ist bei Entfernung der Schlacke auf nur etwa 1,5 bis 2 Proc. herabgedrückt. Durch das Abziehen der Schlacke bleibt jedoch die Oberfläche des Metalles fast vollständig unbedeckt und bietet dadurch die günstigsten Bedingungen für eine schnelle Erhitzung und für die Oxydation durch die Einwirkung der Flamme und durch Zufügung neuer Erzmengen. Während der ganzen Dauer des Verfahrens wird die Flamme möglichst hoch oxydirend gehalten. Nachdem die Schlacke abgezogen ist, wird die Schmelze so schnell wie möglich auf die zum Abziehen erforderliche Temperatur erhitzt, das Erz wird dann in der zur Herabdrückung des Kohlenstoffgehaltes nöthigen Menge zugefügt. Durch den Erzzusatz und in Folge der oxydirenden Wirkung der Flamme geht der Kohlenstoffgehalt schnell herunter. Ist die Entkohlung genügend weit vorgeschritten, was etwa in 5 Stunden nach dem Abziehen der Schlacke erreicht ist, so wird das Metall in die Giesspfanne abgelassen und in gewöhnlicher Weise mit silicium- oder manganhaltigem Material oder beidem behandelt. Das Silicium kann man in Form von Ferrosilicium oder Spiegeleisen zuführen, während das Mangan in Form von Ferromangan eingeführt werden kann, wie dies gegenwärtig bei dem gewöhnlichen Herdverfahren oder für ähnliche Zwecke der Fall ist. Wenn man Sorge trägt, den Kohlenstoffgehalt bis auf den im fertigen Stahl gewünschten Gehalt herabzudrücken (und dies ist jedenfalls am vortheilhaftesten), so hat man es nicht nöthig, eine Rückkohlung durch Koks oder Anthracit zu bewirken.

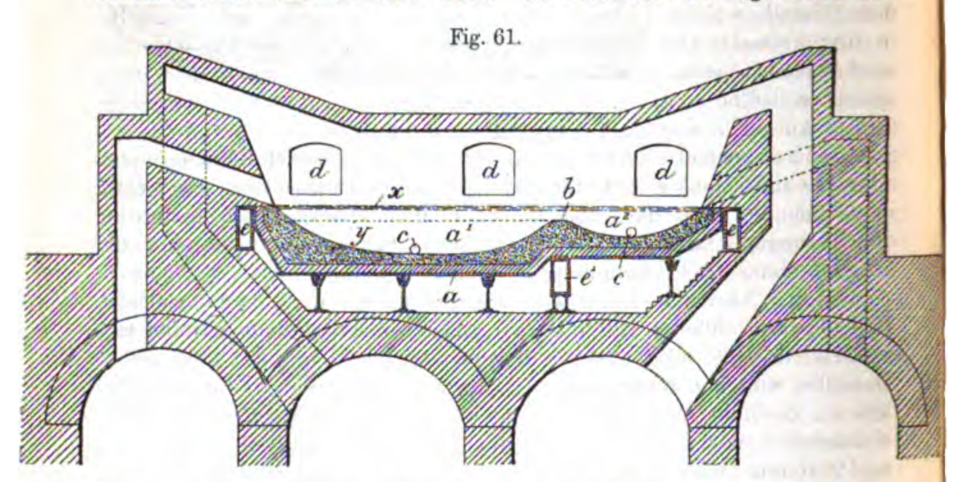
Vorrichtung für fahrbare Krahne zum Beschicken von Martinöfen und dgl. von J. Riemer (D. R. P. Nr. 137 019) ist dadurch gekennzeichnet, dass der die Beschickungsmulde tragende Schwengel mittels zweier Ketten an einem an der Krahnflasche geführten Balken so aufgehängt ist, dass der Schwerpunkt des Schwengels bei der durch die Bewegungen der Mulde hervorgerufenen Verschiebung stets innerhalb der beiden Aufhängepunkte bleibt.

Umsteuerungsvorrichtung bei Siemens-Martin-Oefen von J. Czekalla (D. R. P. Nr. 134 538) ist dadurch gekennzeichnet, dass vor der Herbeiführung des Wechsels in der Gaszuströmung nicht nur der Gas- und der Luftzufluss abgesperrt, sondern auch der Essenzug ausgeschaltet wird, so dass während der Umsteuerungsdauer weder Gas oder Luft, sei es in die Regeneratorkammer, sei es in den

Essenkanal, gelangen, noch durch den Essenzug äussere, kalte Luft durch den Ofen gesaugt wird.

Stahlschmelzofen. Nach F. L. Saniter und J. L. Smith (D. R. P. Nr. 130 687) wird der Herd *a* (Fig. 61) durch eine Erhöhung *b* in zwei Abtheilungen $a^1$, $a^2$ getheilt. Diese Erhöhung *b* besteht aus ähnlichem Material wie der Herd selbst und kann eine beliebige Höhe be-

Fig. 61.

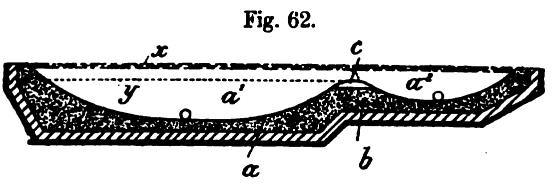



sitzen. Jede Abtheilung wird am Boden mit einer besonderen Abstichöffnung *c* versehen. In einer gewissen Höhe vereinigen sich die beiden Abtheilungen zu einem Raum, wie beispielsweise durch die Linie *x* angegeben wird, wodurch erreicht wird, dass, wenn beispielsweise die Abtheilung $a^2$ entleert wird, das Niveau des flüssigen Stahls in der Abtheilung $a^1$ nur bis zur Oberkante der Erhöhung *b* abfliessen kann, wie durch die punktirte Linie *y* angedeutet wird. — Es kann der Herd auch in drei Abtheilungen durch Erhöhungen getrennt werden. Durch Anordnung dieser Erhöhungen bleibt der Ofen nach dem Abstich einer Abtheilung stets betriebsfähig. Der Ofen kann mit festem Roheisen und mit kleineren Stücken in der gebräuchlichen Weise, oder kann auch mit geschmolzenem Metall direct von dem Hochofen gefüllt werden. Die gebräuchlichen Füllthüren *d* und Wasser- oder Luftkühlvorrichtungen *e* sind bei dem Ofen vorgesehen. Im Bedarfsfall kann man unter den Erhöhungen *b* besondere Kühlräume $e^1$ vorsehen. Zur Entfernung der Schlacken kann man eine besondere Oeffnung anbringen, so dass man diese nach Belieben entfernen kann.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 130 688) ist der Herd *a* (Fig. 62) in der im Hauptpat. beschriebenen Weise durch eine Erhöhung *b* in zwei Abtheilungen $a^1 a^2$ getheilt, von denen jede am Boden mit einer besonderen Abstichöffnung versehen ist. Wird nun beispielsweise die Abtheilung $a^1$ entleert, so kann der flüssige Stahl in der Abtheilung $a^1$ nur bis zur Oberkante der Erhöhung *b* abfliessen, wie durch die punktirte

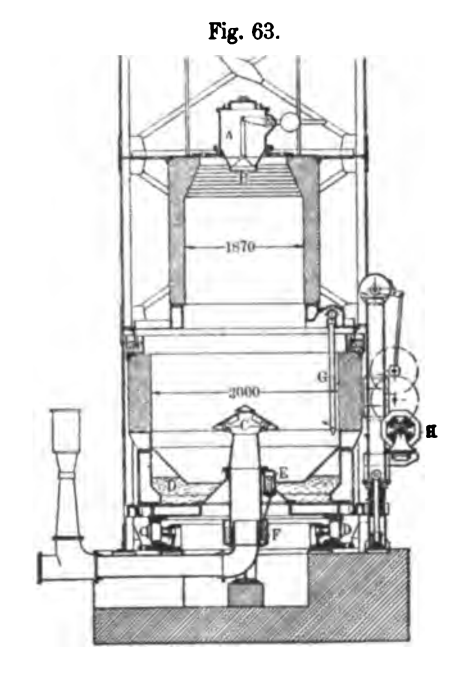
Linie *y* angedeutet wird. Sinkt nun das geschmolzene Metall während des Abstiches bis zur Oberkante der Zwischenwände oder Dämme, so besitzt das über die Dämme fliessende Metall das Bestreben, die Schlacke mit sich zu nehmen, anstatt derselben zu gestatten, sich auf dem Metall, welches in der Abtheilung $a^1$ zurückbleibt, niederzusetzen. Um nun den Auslass der Schlacke zu regeln, werden in den Zwischenwänden oder Dämmen *b* ein oder mehrere Kanäle oder Einschnitte *c* vorgesehen, welche dem Metall gestatten, frei unter der Schlacke abzufliessen, während sich letztere in der Abtheilung, in welcher das Metall zurückbleibt, ruhig absetzen kann, um das Metall nach beendigtem Abstich zu schützen.

Fig. 62.




Amerikanische Siemens-Martin-Anlagen bespricht H. Illies (Stahleisen 1902, 717). Für ein Werk sind Generatoren mit rotirendem Untertheil erbaut. Dasselbe wird, auf einem Radkranz laufend, von einem elektrischen Motor angetrieben und macht in 10 bis 15 Minuten eine Umdrehung. Die Kohle wird in den Trichter *A* (Fig. 63) eingefüllt und durch Oeffnen des Ventils *B* in den Generator gelassen. Die Gebläseluft tritt bei *C* ein, während die Asche unten in ein Wasserbad *D*, welches zugleich als Abschluss dient, fällt, um von hier aus weggeschafft zu werden. Das überflüssige Wasser geht durch das Rohr *E* in den unteren Wasserverschluss *F*. Der Stocher *G* wird von einem 15-Pf.-Motor *H* angetrieben und macht in der Minute einen Hub. Durch Thüren kann die Verbrennung beobachtet, eventuell auch nachgestocht werden. Diese Generatoren haben sich sehr gut bewährt.

Fig. 63.




Das Stahl- und Walzwerk Rendsburg wird beschrieben (Z. Ingen. 1902, 1133). Das Stahlwerk enthält zwei basische Martin-Oefen für je 20 bis 25 t Einsatz; es ist 50 m lang und besteht aus zwei

ohne Zwischenwand an einander gebauten Hallen von 19 und 11 m Spannweite. Die Oefen stehen in der grösseren Halle, die als Giessraum dient; in der kleineren liegt in 2,5 m Höhe die sehr geräumige Beschickbühne, zu der eine 2 m breite eiserne Treppe emporführt. Unter der Bühne sind die von oben her gesteuerten Ventile für die Gas- und Luftkanäle und ein kleiner durch einen Elektromotor angetriebener Lufthammer für die Proben aufgestellt; ausserdem ist der dort verfügbare Raum als Lagerplatz für das feuerfeste Material verwendet. Ueber der Arbeitsbühne hängt eine Beschickvorrichtung für 2 t, welche die Beschickmulden, die auf kleinen Wagen auf einem längs der Oefen verlegten Gleis herangefahren werden, in die Oefen hineinschiebt, dreht und entleert. Die Herdöfen (Fig. 64 bis 66) haben 7 m × 2,93 m Herdfläche und in der Rückwand drei Einsatzthüren; die Kammern sind 4,5 m hoch, die Gaskammern 2,4 m, die Luftkammern 2,8 m breit. Die Abgase eines jeden Ofens werden durch einen 35 m hohen Schornstein abgeführt. Für die Luft- und Gaskanäle sind Siemens-Klappen angeordnet. Vor der Abstichrinne, die nur 1 m lang ist, befindet sich eine seitlich verfahrbare 2 m lange besondere Rinne; ihr Gleis liegt auf einer vor den Oefen befestigten, mit Riffelblech abgedeckten Bühne, die etwas tiefer als die Beschickbühne angeordnet ist. — Das neben dem Stahlwerk gelegene Gebäude für die 8 Gaserzeuger ist eine offene Halle mit einer 6 m über Hüttensohle gelegenen Arbeitsbühne. Im Boden der

Fig. 64.

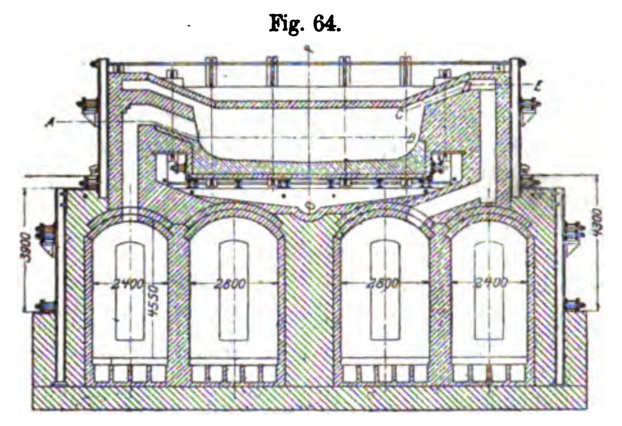
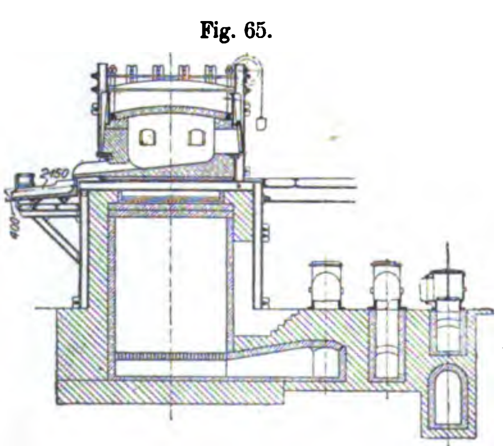



Fig. 65.



Bühne befinden sich die Einwurftrichter zur Beschickung der Gaserzeuger und die Stochlöcher. Die Gaserzeuger (Fig. 67 u. 68) haben einen cylindrischen Schacht von 2,1 m Durchmesser, der am Rost von zwei Seiten bis auf 1,25 m zusammengezogen ist. Der Rostraum wird an den Längsseiten durch aufziehbare Thüren *A* gegen die Aussenluft abgesperrt; die

Fig. 66.

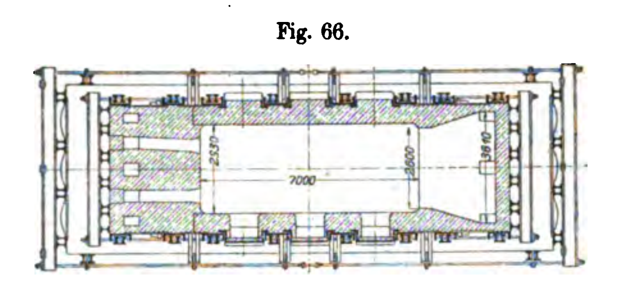
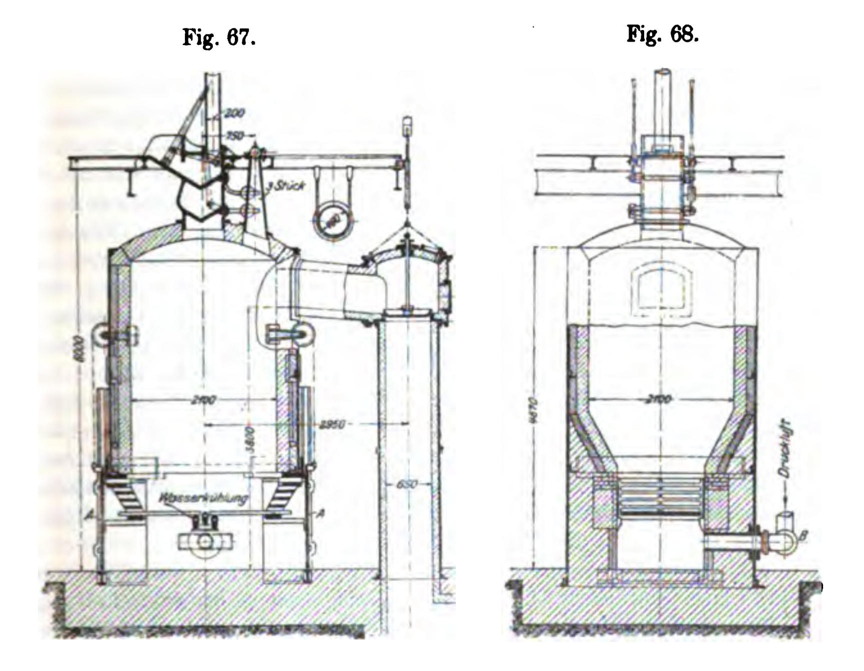



Fig. 67. Fig. 68.




Druckluftleitung ist bei *B* angeschlossen; hier mündet ausserdem eine Dampfleitung, durch die Dampf unter die Roste geblasen wird. Die Roste haben Wasserkühlung. Die Generatorgase werden vom Kopf des Schachtes durch ein senkrechtes Rohr unter die Hüttensohle geführt, wo sie seitlich in den gemeinsamen Gaskanal gelangen, durch dessen grösseren Querschnitt ihre Bewegung sehr stark verlangsamt wird, so dass sich die Staubtheilchen absetzen (vgl. S. 92).

Erzprocess im Martinöfen in Nadiejdinski am Ural nach Gocainof wird besprochen (Stahleisen 1902).

Der russische Martinofen mit Erdölfeuerung hat nach A. Byström (Oesterr. Bergh. 1902, 34) folgende Vorzüge: 1. die Unterhaltung und Wartung einer Oelstation ist billiger als die eines Gasgenerators; 2. die Ofentemperatur lässt sich besser und bequemer reguliren; 3. die Zuführung und Abschliessung des Oelgases ist das Werk eines Augenblicks; 4. ohne jede Umständlichkeit und ohne allen Brennstoffverlust kann der Ofen auf längere oder kürzere Zeit abgeschlossen werden; 5. im Ofen ist eine höhere Temperatur zu erreichen als mit Steinkohlenfeuerung ohne Condensation, und 6. in jedem Fall hat man ein schwefelreines Gas.

Entfernung des Siliciums im Martinprocess. Nach William und Hatfield (Stahleisen 1902, 638) stehen die Siliciumgehalte weder zu dem Kohlenstoffgehalt des Flusseisens, noch zu dem Zustand des Ofenherdes in irgend welcher Beziehung. Fernere Beobachtungen ergaben, dass das bei dünner Schlacke erzielte Metall arm an Silicium, das bei dickflüssiger Schlacke erzielte dagegen siliciumreich war. Diese Beziehungen traten so regelmässig auf, dass man bei einiger Uebung mit ziemlicher Sicherheit aus dem Flüssigkeitsgrade der Schlacke am Ende des Processes auf den Siliciumgehalt des Flusseisens schliessen konnte. Die Analysen verschiedener unmittelbar vor dem Eisenmanganzusatz genommener Schlackenproben erwiesen, dass die dünnflüssigen Schlacken ungefähr 51 Proc., die dickflüssigen ungefähr 57 Proc. Silicium enthielten. Dass die mehr oder weniger vollständige Entfernung des Siliciums nicht durch den Flüssigkeitsgrad der Schlacke selbst bedingt wurde, ging daraus hervor, dass das Flusseisen siliciumreich blieb, wenn die Dünnflüssigkeit der Schlacke durch den Zusatz anderer Basen bei Beibehaltung eines hohen Silicirungsgrades erzielt wurde. Der Flüssigkeitsgrad der Schlacke diente vielmehr nur als ein Maass der Basicität unter der Voraussetzung, dass das Verhältniss der Basen unter sich ziemlich constant blieb. Das Verhältniss des Eisenoxydes zum Eisenoxydul und der gesammte Gehalt an Eisenoxyd scheinen nur insofern eine Rolle zu spielen, als sie die Basicität der Schlacke beeinflussen.

Phosphorabscheidung im Martinofen. Versuche von Ramorino (Stahleisen 1902, 912) ergaben, dass es bei guter Leitung des Processes im Martinofen keinen sichtbaren Unterschied zwischen dem magnesiareichen und dem magnesiaarmen Kalk gibt, so dass es weder rathsam noch nöthig ist, einen besonders reichen Kalk an Stelle des gewöhnlich käuflichen Kalkes zu verwenden.

Talbotverfahren und combinirter Bessemer-Martin-Process. Nach E. Holz (Stahleisen 1902, 1) dauert in Witkowitz das Vorblasen im Converter bei der Roheisencharge von 10 t und einem Gehalt von 1,2 Proc. Silicium, 2,7 Proc. Mangan, 0,2 Proc. Phosphor, 3,7 Proc. Kohlenstoff etwa 8 Minuten, und zwar wird das Bad in dieser Zeit vollständig entsilicirt, der Kohlenstoff wird auf 0,1 Proc., das

Mangan auf 0,4 Proc. herabgebracht, also Gehalte von diesen Körpern erreicht, welche ohne ein Steifwerden des Metallbades zu riskiren, nicht weiter ermässigt werden können. Die Arbeit im basischen Martinofen geht sehr rasch vor sich und Hitzen, welche nur mit flüssigem Zwischenproduct, Eisenerzen und Kalkstein gemacht werden, sind in 3 Stunden vom Beginne des Eingiessens des Zwischenproductes in den Martinofen bis einschliesslich der Zeit für das Herrichten des Bodens nach dem Abstich durchgeführt. Die normale Arbeit wird allerdings mit Zusätzen von festem Roheisen und Schrott betrieben, da man darauf angewiesen ist, die Ausfallabstiche der Hochöfen mit zu verarbeiten, desgleichen eine gewisse Menge Schrott zu verarbeiten, um mit geringem Erzzusatz durchzukommen. Der letztere beträgt 2,5 Proc. vom Eiseneinsatz. Nach dem Duplex-Process werden in Witkowitz Stahl und Flusseisen für Schienen, Träger, Façoneisen, Bleche, Knüppel, Platinen und Rohrbandeisen erzeugt. — Der in Amerika ausgeführte Talbotprocess unterscheidet sich von dem Martin-Erzprocess wesentlich dadurch, dass man den Martinofen ununterbrochen mit Metall gefüllt erhält und immer nur Theilmengen von fertigem Stahl oder Flusseisen abgiesst, welche durch neue Zusätze flüssigen Roheisens ersetzt werden. Die Anwendung eines Kippofens ist die Grundbedingung der Arbeit nach Talbot. Charakteristisch für die Talbot'sche Arbeit mit diesem Ofen ist die grosse Masse flüssigen Metalls. Der besprochene Ofen fasste 75 t; er wurde mit 60 t Einsatz betrieben. Das Roheisen wird, da das Werk keine Hochöfen hat, im Cupolofen umgeschmolzen. Die Arbeit beginnt Sonntag Abend und schliesst ab am darauffolgenden Samstag Nachmittag. Der in Hitze gebrachte Ofen wird zunächst mit 50 Proc. flüssigem Roheisen und 50 Proc. Schrott gefüllt und wie gewöhnlich dieser Einsatz mit gebranntem Kalk und etwas Erz zu Stahl oder Flusseisen verarbeitet. Ist das Metall fertig, so entnimmt man dem Ofen 20 t Metall und ersetzt diese durch flüssiges Roheisen und eisenreiche Zuschläge, also Erze (57 Proc. metallisches Eisen, angeblich 14 Proc. Apatit), Walzensinter, Schlacke vom basisch zugestellten Schweissofen, sowie gebrannten Kalk. Der Zusatz von Erz, Schlacke und Walzensinter, welche beide letztere sehr eisenreich sind, beträgt etwa 28 Proc.

Talbotverfahren. Nach K. Slobrawa (Stahleisen 1902, 36) ist die Kohlenoxydentwickelung bei dem Erzzusatz so stark, dass die Einführung von Generatorgas vermindert werden kann. Ein Ofen mit 60 t Fassungsraum entfernt den Kohlenstoff einer flüssigen 20 t-Roheisenpost von 3,5 auf 0,25 Proc. in der kurzen Zeit von 1 bis $1^1/_2$ Stunden. Der kippbare Martin-Ofen ist also ein vorzüglicher Frischapparat. Die Herstellung eines vorgefrischten Materials von 0,5 bis 1 Proc. Kohlenstoff könnte in noch kürzerer Zeit durchgeführt werden. Die Production an vorgefrischtem Material würde in 24 Stunden etwa 420 t betragen. Um diese 420 t mit einer gewünschten Menge Schrott (z. B. für 20 t vorgefrischtes Material 10 t Schrott) auf Qualitätsmaterial zu verarbeiten, wären je nach dem Marktpreise des Alteisens 2 bis 3 feststehende

Martin-Oefen zu 30 t nothwendig. Die Tageserzeugung würde etwa 580 t betragen.

Thomas- oder Bertrand-Thiel-Verfahren. Nach O. Thiel (Stahleisen 1902, 104) wird bei letzterem Verfahren fast eben so viel Wärme entwickelt als bei ersterem. Dagegen zeigt F. Grassmann (das.), dass beim Bertrand-Thiel-Process durch die Oxydation der Elemente im Eisenbad mehr Wärme gebunden als erzeugt wird, weshalb auch der Process nur im wärmespendenden Martin-Ofen möglich ist.

Die Erzeugung von Flusseisen und Stahl im 19. Jahrhundert in Oesterreich-Ungarn bespricht F. Kupelwieser (Oesterr. Bergh. 1901, 655); für Oesterreich ergibt sich folgende Production:

| | Windfrischverfahren | | Martinverfahren | |
|---|---|---|---|---|
| | sauer | basisch | sauer | basisch |
| 1863 | 21 t | — | — | — |
| 1865 | 3879 | — | — | — |
| 1870 | 21862 | — | 3500 t | — |
| 1875 | 81502 | — | 3000 | — |
| 1880 | 75027 | 17835 t | 20481 | — |
| 1885 | 88288 | 76821 | 41021 | — |
| 1890 | 76684 | 103180 | 29204 | 133808 t |
| 1895 | 46502 | 127816 | 18576 | 304747 |
| 1900 | 18214 | 182809 | 23196 | 557110 |
| Ungarn lieferte im J. 1900 | 49842 | 62336 | 11387 | 229199 |

Kupelwieser macht bez. Martinverfahren folgende Bemerkung: „Wenn die Versuche, Flusseisen und Stahl im Flammofen zu erzeugen, auch bis vor das Jahr 1812 zurückgeführt werden können, so gelang es doch erst Martin in Sireuil im Jahre 1866, brauchbare Producte current zu erzeugen. Der Beginn seiner Versuche fällt in das Jahr 1865. Martin, der in Flammöfen, selbst in gewöhnlichen Gasöfen schwer die erforderliche Schmelztemperatur nur für die härtesten Stahlsorten zu erzeugen vermochte, liess sich über Anrathen Grunner's in Paris die Zeichnung eines Ofens von Siemens entwerfen. Weil der Process nun stets in Siemensöfen (Ponsardöfen verwendete man nur kurze Zeit) ausgeführt wird, wurde von verschiedenen Persönlichkeiten, selbst von Fachleuten die unrichtige Bezeichnung „Siemens-Martinprocess“ in Anwendung gebracht. Siemens ist an dem Processe selbst ganz unschuldig; wollte man consequent sein, so müsste man auch von einem Siemens-Schweiss-Puddlings- oder Tiegelgussstahlprocess u. s. w. sprechen, wenn diese Processe in Siemensöfen ausgeführt werden. (Ebenso unrichtig ist die Bezeichnung „Siemensgas“, welche man ebenfalls angewendet findet.) Nach einem Vorversuche in den Jahren 1867 und 1868 wurde dieser Process in Oesterreich (südliche Gruppe) im Jahre 1869, in Ungarn aber erst im Jahre 1876, und zwar in seiner Modifikation als saurer Process (d. h. auf kieselerdereicher Herdsohle) ausgeführt.“

Schwingender Puddelofen von J. P. Roe (D. R. P. Nr. 133215) ist dadurch gekennzeichnet, dass ausser dem Herde auch die mit ihm zu einem Ganzen vereinigten weiteren Ofentheile, nämlich die Seitenwände, die Stirnwände, von welchen die eine mit verschliessbarer Ausbringeöffnung versehen ist, und das Gewölbe, welches zweckmässig an seinen Enden hochgeführte Abzüge besitzt, mitschwingen. —

Derselbe (Stahleisen 1902, 847) beschreibt dann noch einen schwingenden Puddelofen für Erdölfeuerung.

Drehbarer Frischofen von S. P. Kettering (D. R. P. Nr. 127 571) ist dadurch gekennzeichnet, dass unter dem den Ofen in seiner ganzen Länge durchsetzenden Vertheilungsrohr für den Brennstoff ein Wasserrohr angebracht ist, zu dem Zwecke, durch Einspritzen von Wasser die Temperatur des Ofens regeln zu können.

**Sonstiges.** Schachtrennherd. H. Leobner (Bergh. J. 1902, 1) berichtet über ausgedehnte Versuche auf einer österreichischen Hütte, welche aber keine praktischen Erfolge hatten.

Zur Herstellung von schmiedbarem Guss wird nach R. Wittmann (D. R. P. Nr. 133 730) ein im Cupolofen geschmolzenes phosphorreiches Thomaseisen bis zur Beseitigung der Nebenbeimengungen verblasen. Hierauf wird dem zähflüssigen Eisen so viel Kohlenstoff in Form von gepulvertem Koks zugeführt, dass es einen genügenden Grad von Dünnflüssigkeit erhält, um zu Gussstücken vergossen werden zu können. Das Wesentlichste in dieser Behandlungsweise ist der Umstand, dass hierdurch eine fast gänzliche Entfernung des Phosphors und der anderen im Eisen etwa noch enthaltenen schädlichen Beimengungen stattfindet, wodurch die Gewähr dafür gegeben ist, dass nach später vorgenommener Oxydation des Kohlenstoffes durch Tempern ein zähes und dehnbares Material erhalten wird. Die fertigen Gussstücke werden sodann in bekannter Weise mit Oxydationsmitteln verpackt und einem Temperprocess unterworfen. Derselbe benöthigt nur eine kurze Zeitdauer, da im Wesentlichen nur der Kohlenstoff zu oxydiren ist und dieser im Ausgangsmaterial nicht hoch genommen zu werden braucht.

Den Einfluss des Siliciums beim Glühfrischen bespricht A. Ledebur (Stahleisen 1902, 813). Beobachtungen ergaben, dass zur Erlangung guter Ergebnisse ein Siliciumgehalt von mindestens 0,4 Proc. erforderlich sei und dass auch ein noch höherer Siliciumgehalt, selbst bis 1 Proc., keine Schädigung veranlasse, sofern nur der Kohlenstoffgehalt nicht so hoch ist, dass durch den Siliciumgehalt Graphitbildung veranlasst wird. Das Uebergewicht, welches das Tiegelschmelzen bei diesem Betriebszweige vor dem Cupolofenschmelzen besitzt, beruht zum Theil auf dem Umstande, dass bei ersterem Silicium aus den Tiegelwänden reducirt, bei letzterem, sofern man siliciumhaltiges Roheisen schmelzt, verbrannt wird. Zur Erlangung guter Ergebnisse wählt man deshalb beim Cupolofenschmelzen einen an Silicium reicheren Einsatz oder setzt auch wohl dem geschmolzenen Metalle etwas reiches Siliciumeisen zu. — Weitere Versuche ergaben, dass ein Siliciumgehalt des Gusseisens die rasche Entkohlung beim Glühfrischen begünstigt. Dass ein Mangangehalt, dessen Einfluss auf die Entstehung der verschiedenen Kohlenstoffformen in jeder Beziehung dem des Siliciums entgegengesetzt ist, die Entkohlung verzögert, ist bekannt.

Gabelförmiger Wagen zum Ein- und Aussetzen von Tempergefässen von C. Weber (D. R. P. Nr. 133 384) ist dadurch

gekennzeichnet, dass die Tragzapfen der Tempergefässe auf Tauchkolben gelagert sind, welche durch eine auf dem Wagengestell angeordnete Pumpe oder dgl. angetrieben werden, zum Zwecke, die Tempergefässe heben und senken zu können.

Temper- oder Cementirofen mit nur einem Tempergefäss von Hannemann & Cp. (D. R. P. Nr. 137 281) ist dadurch gekennzeichnet, dass auf dem Tempergefäss ein Rauchrohr derartig verschiebbar angebracht ist, dass es an den Rauchstutzen angeschoben oder davon abgezogen werden kann, zum Zweck, je nach Bedarf die Flammen auf den vorderen oder hinteren Theil des Tempergefässes zu lenken oder gleichmässig über denselben zu vertheilen.

Ofen zum Erhitzen von Metallstäben, -Platten oder Blechpacketen von E. Norton (D. R. P. Nr. 132 491). Der mit abnehmbarer Decke und auseinandernehmbaren Seitenwänden bestehende Ofen umschliesst einen drehbaren Träger, welcher aus Scheiben oder Sternen auf einer Achse besteht und zur Aufnahme der zu erhitzenden Werkstücke dient. Letztere werden in Schlitze der Scheiben oder zwischen die Zacken der Sterne durch eine Oeffnung in der Seitenwand des Ofens eingetragen bez. herausgenommen. Der Träger wird beim Betriebe des Ofens langsam absatzweise gedreht, damit die Werkstücke gleichmässig geglüht werden.

Glühen von Gegenständen aus oxydirbarem Metall unter Vermeidung von Oxydbildung. Nach G. Möller (D. R. P. Nr. 126 186) werden die Gegenstände in luftleer gepumpten Behältern geglüht.

Cementirung des Eisens durch Silicium. Wenn man nach P. Lebeau (Bull. chim. 27, 44) ein inniges Gemisch aus reducirtem Eisen und sehr fein vertheiltem Silicium bei 950° im Vacuum oder in einem Wasserstoffstrom erhitzt, so vollzieht sich zwischen diesen beiden Elementen bei einer sehr weit noch von ihrer Schmelztemperatur entfernt liegenden Temperatur eine Vereinigung. Das Gemisch aus Eisen und Silicium, welches in kleinen Cylindern gepresst war, wurde ohne Formveränderung wieder vorgefunden; es hatte eine grössere Festigkeit erlangt, zeigte aber wie vorher einen glanzlosen Bruch und sah schwammig aus. Um zu sehen, ob diese leichte Verbindungsfähigkeit nur dem Vertheilungszustande der verwendeten Stoffe zugeschrieben werden könnte, wurde unter denselben Bedingungen ein kleines Parallelepipedon aus weichem Eisen, dessen eine Fläche polirt war, und auf welcher einfach Siliciumkrystalle gebracht worden waren, erhitzt. Nach 5- bis 6stündigem Erhitzen bei derselben Temperatur konnte man bemerken, dass jeder Krystall gewissermaassen das Bild seiner am Eisen haftenden Fläche abgezeichnet hatte.

Cementirung von Schmiedeisen in Schweden. Nach C. W. Bildt (Jernk. 1901, Nr. 4) muss die Cementirung bei einer Temperatur erfolgen, die etwas niedriger als die Schmelztemperatur der zu cementirenden Waare ist. Als Cementirpulver dient am besten eine Mischung von 60 Proc. Holzkohle und 40 Proc. Knochenmehl. Bei

Zusatz von Knochenmehl schliesst das Cementirungspulver während des Glühens den Zutritt der Luft besser ab als reine Holzkohle allein; die Kohlenstoffaufnahme vollzieht sich in Folge dessen gleichmässiger. Man verwendet schwedisches Lancashireeisen oder Flusseisen, vorzugsweise solches mit geringem Kohlenstoffgehalte. Cementirt wird entweder die ganze Oberfläche der Waare oder nur ein Theil derselben. Im letzteren Fall wird der nicht zu kohlende Theil mit Thon oder einem anderen feuerfesten Material bedeckt. (Vgl. Stahleisen 1902, 439.) — Das im Generator erzeugte Gas wird dem Ofen $B$ (Fig. 69 u. 70) durch einen gemauerten Kanal $C$ zugeführt und durch Gebläsewind über der Feuer-

Fig. 69.

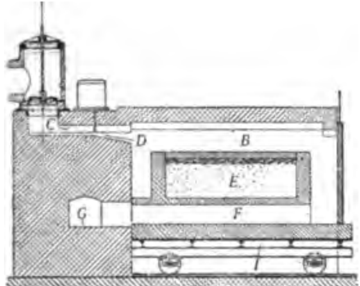
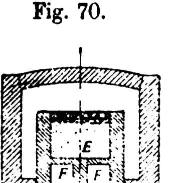



Fig. 70.




brücke $D$ entzündet. Die Flamme zieht der Decke und den beiden Seiten des Kastens entlang bis an das entgegengesetzte Ofenende und kehrt durch zwei unter dem Boden gelegene Züge $F$ nach der Vorderseite zurück, wo sie bei $G$ in den Schornstein eintritt. Der Kasten selbst und die innere Wandung des Ofens sind mit feuerfesten Ziegeln aufgemauert. Die zu härtenden Waaren werden in den Cementirkasten in 50 bis 75 mm Abstand von einander und den Ofenwänden, ihrer Grösse und der beabsichtigten Härtung entsprechend, eingelegt und mit dem Cementirungspulver nicht umstampft, sondern lediglich leicht umhüllt, wodurch es bei dem, während des Processes erfolgenden Setzen der zu härtenden Gegenstände nachfällt. Auf die fertige Beschickung kommt eine etwa 50 mm starke Thonschicht. In kleineren Oefen überdeckt man den Kasten mit einer Schicht flachgelegter Ziegel, bei grösseren Oefen wird der Kasten durch ein Gewölbe überspannt. Die erforderliche Temperatur beträgt 1100 bis 1200° und wird die Erhitzung nach Erreichung derselben, je nach Umständen, während eines Zeitraumes von 15 Stunden bis zu mehreren Tagen fortgesetzt. Die Messung der Temperatur erfolgt durch ein durch die Kastenwand hindurchgehendes Rohr. Der Process wird so lange im Gang erhalten, bis die beabsichtigte Kohlung der Gegenstände erreicht ist. Alsdann wird die Ofenthür geöffnet, der Wagen $J$ herausgezogen und durch einen frisch beschickten ersetzt, so dass der Betrieb continuirlich fortschreitet. Grössere Gegenstände, von

denen nur ein Ende gehärtet werden soll, werden in der schmalen Seite des Kastens so eingemauert, dass der ungekohlt bleibende Theil ausserhalb des Kastens liegt. Für das Gelingen des Processes ist es nothwendig, dass rings um den Kasten eine gleichmässige Hitze herrscht, die am besten durch Gasfeuerung erreicht wird. Ein Generator reicht für eine grössere Anzahl Oefen aus. Für jeden Ofen ist eine besondere Gasleitung zum Zweck des unabhängigen Betriebes vorzusehen, und kann man auf diese Weise die verschiedensten Gegenstände von den kleinsten Dimensionen bis zur Grösse einer Panzerplatte härten. Die Kohlenstoffaufnahme ist am grössten an der Oberfläche und nimmt nach der Tiefe zu ab; sie kann einen Betrag von 1 bis 1,2 Proc. erreichen. Folgende Tabelle gibt die Kohlenstoffgehalte mehrerer cementirter Stücke in verschiedener Entfernung von der Oberfläche an:

| I Kohlenstoffgehalt | | II Kohlenstoffgehalt | | III Kohlenstoffgehalt | |
|---|---|---|---|---|---|
| von der Oberfläche aus bei mm Tiefe | in Proc. | von der Oberfläche aus bei mm Tiefe | in Proc. | von der Oberfläche aus bei mm Tiefe | in Proc. |
| Oberfläche | 1,00 | Oberfläche | 1,00 | Oberfläche | 1,00 |
| 12 | 0,70 | 3 | 0,92 | 0,8 | 1,00 |
| 24,5 | 0,40 | 6 | 0,45 | 1,5 | 0,80 |
| 31 | 0,27 | 9 | 0,20 | 2,3 | 0,50 |
| 37 | 0,25 | 12 | 0,10 | 3,0 | 0,35 |
| 43 | 0,25 | 15 | 0,10 | 3,8 | 0,12 |
| — | — | — | — | 4,6 | 0,11 |
| — | — | — | — | 5,4 | 0,10 |
| — | — | — | — | 6,2 | 0,09 |
| — | — | — | — | 7,0 | 0,045 |
| — | — | — | — | 7,7 | 0,040 |

Spalte I zeigt die Kohlung einer 445 mm starken Panzerplatte aus Martineisen nach 12tägigem Glühen, Spalte II die eines auf 100 mm ausgewalzten Bessemerblockes von 300 mm mit 0,1 Proc. Kohlenstoff nach 40stündigem Glühen, Spalte III die einer 25 mm Lancashireeisenstange nach 30stündigem Glühen. Die Zeitdauer des Glühens wird von dem Zeitpunkt an gerechnet, wo die Cementirungstemperatur erreicht ist. In Folge der hohen und langdauernden Erhitzung wird das cementirte Material grobkrystallinisch und spröde und bedarf deshalb einer nachfolgenden Bearbeitung, um die nöthige Festigkeit zu erlangen. Diese Bearbeitung kann in warmem oder kaltem Zustand erfolgen, und wird dadurch das Verhältniss der härteren zu den weicheren Theilen des cementirten Gegenstandes nicht geändert.

Herstellung eines zum unmittelbaren Giessen von Fräsern geeigneten härtbaren Werkzeugstahls. Nach B. Jansen (D. R. P. Nr. 136421) schmilzt man eine Mischung, entweder von Gusseisen, Gussstahl und Schmiedeisen oder Schmiedeisen

und Gusseisen oder bloss Gussstahl, kurzum ein Material, dessen Kohlenstoffgehalt demjenigen entspricht, den das Material der herzustellenden Fräser haben soll. Da nun solches Material wegen des verhältnissmässig geringen Kohlenstoffgehaltes nur sehr schwer schmelzbar ist, so wird dem Einsatz ein bedeutender Ueberschuss an Kohlenstoff durch Zugabe von sehr kohlenstoffreichem Eisen (graues Roheisen, Gusseisen) zugesetzt. Dieser nun leicht schmelzende Gesammteinsatz hat einen bedeutenden Ueberschuss an Kohlenstoff, der nur zu einem ganz kleinen Theil durch Oxydation während des Schmelzens verringert wird. Durch diesen verhältnissmässig hohen Procentsatz an Kohlenstoff schmilzt nicht nur der Gesammteinsatz sehr leicht, sondern der Kohlenstoff bindet sich sehr gleichmässig in dem dünnflüssigen Metall, so dass dieses eine vollkommen homogene Beschaffenheit erhält. — Um ein Material zu bekommen, welches härtbar und bearbeitungsfähig ist und auch genügende Festigkeit hat, muss man aus dem Gesammteinsatz, nachdem dieser vollkommen dünnflüssig geschmolzen ist, den Ueberschuss an Kohlenstoff wieder entfernen, um ein Material von dem früher festgesetzten Kohlenstoffgehalt für den Fräser zu erhalten. Dies geschieht dadurch, dass das flüssige Schmelzgut im Tiegel tüchtig gerührt (gepuddelt) und dadurch in innige Berührung mit dem Sauerstoff der Luft gebracht wird. Dadurch verbrennt ein grösserer Theil des Kohlenstoffes zu Kohlensäure. Durch diese Verbrennung wird nun gleichzeitig die Eigenwärme des Gesammteinsatzes erhöht, also das Schmelzgut auf eine höhere Temperatur gebracht, wodurch an und für sich ein Dickflüssigwerden des Schmelzgutes, verursacht durch Abnahme des Kohlenstoffgehaltes, zum Theil verhindert wird. Beginnt das Schmelzgut, nachdem der überschüssig zugeführte Kohlenstoff ganz verbrannt ist, etwas zähflüssiger zu werden, so ist dies ein Zeichen zur Beendigung des Rührens, indem jetzt der Kohlenstoffgehalt wieder vollständig auf das gewünschte Maass reducirt ist. Das Schmelzgut wird dann, nachdem behufs Verhinderung von Gasbildung in bekannter Weise Aluminium hinzugesetzt ist, in die gut getrockneten Fräserformen gegossen, welche es sehr gut ausfüllt. — Das durch Giessen erhaltene Product ist ein Rohfräser, der behufs Fertigstellung nur noch fertig bearbeitet, hinterdreht und geschliffen werden muss.

Härtbarer, zum unmittelbaren Giessen von Hohlgeschossen geeigneter, manganarmer Stahl mit hohem Kohlenstoffgehalt. R. A. Hatfield (D. R. P. Nr. 137 356) will einen Stahl erzeugen, der einen hohen Kohlenstoffgehalt, zweckmässig 0,7 bis 1,1 Proc. Kohlenstoff, 1,8 bis 2,5 Proc. Nickel, 1,7 bis 2,2 Proc. Chrom und möglichst wenig Mangan, d. h. nicht über 0,2 Proc. enthält. Besonders ist hierbei der geringe Mangangehalt von Bedeutung, denn die Erfahrung hat gezeigt, dass durch die Gegenwart von Mangan in grösserer als der ungefähr angegebenen Menge beim Härten ein Reissen des Stahles in Wasser verursacht wird. Zweckmässig ist es, dem Stahl noch Silicium oder Aluminium oder beides als Verdichtungsmittel ein-

zuverleiben, um eine grössere Reinheit zu erzielen und Hohlräume oder Blasen zu vermeiden. Die Menge des Siliciums kann bis etwa 2,5 Proc. betragen; in den meisten Fällen sind jedoch geringere Mengen, so etwa 0,3 Proc. vorzuziehen, während das Aluminium bis zu etwa 0,2 Proc. vorhanden sein kann, wenn auch vorzugsweise nicht mehr als 0,1 Proc. erforderlich sein wird. — Der Gehalt an Kohlenstoff, Chrom und Nickel kann gegenüber dem angegebenen einige Abänderungen erfahren, vorausgesetzt, dass das schliessliche Product nahezu frei von Mangan ist oder nur sehr wenig davon enthält und sich leicht härten lässt. So kann der Kohlenstoffgehalt von etwa 0,6 bis zu 1,75 Proc., das Chrom von etwa 0,25 bis zu 5 Proc. und das Nickel von etwa 0,25 bis 7 Proc. schwanken. Zweckmässig vortheilhaft und praktisch ist es jedoch, die zuvor angegebenen Mengenverhältnisse inne zu halten. — Der vorliegende Stahl ist so empfindlich beim Erhitzen, dass er fast selbsthärtend ist; in der That ist es für verhältnissmässig kleine Geschosse nur erforderlich, den Stahl auf eine genügend hohe Temperatur zu erhitzen und an der Luft schnell abzukühlen, um das Härten der Spitze des Geschosses zu bewirken. — Zur Herstellung des Stahls eignet sich ein durch ein passendes Stahlerzeugungsverfahren hergestelltes entkohltes Eisen, das möglichst frei von Mangan ist. Der Kohlenstoff, das Chrom, Nickel und das Verdichtungsmittel können in verschiedener Form dem Eisen zugefügt werden. Man kann z. B. den Kohlenstoff in der Form eines geeigneten kohlenstoffhaltigen Materials zusetzen, so als Weisseisen reiner guter Beschaffenheit, von niedrigem Schwefel- und Phosphorgehalt und praktisch frei von Mangan. Das Chrom oder Nickel kann als Metall oder als Chromeisen oder Nickeleisen zugesetzt werden. Auch kann man das Aluminium als Metall oder als Aluminiumeisen und das Silicium als Siliciumeisen zugeben. Das Kohlungsmittel, Chrom und Nickel, werden vorzugsweise in Form von Metallen oder Legirungen in geschmolzenem Zustande dem geschmolzenen Eisen zugefügt, um eine gründliche Vermischung zu erleichtern, und ausserdem gibt man das Verdichtungsmittel in geschmolzenem Zustande dazu. Der so erhaltene Stahl kann nicht nur zum unmittelbaren Guss verwendet werden, sondern kann, wie andere harte Stahlsorten, gewünschtenfalls auch gewalzt oder geschmiedet werden, indem er leicht gehärtet und getempert werden kann, wobei er weniger rissig wird als der theuere Tiegelstahl, vorausgesetzt, dass der Stahl praktisch frei von Mangan ist, also nicht über 0,2 Proc. davon enthält.

Zur Herstellung von Panzerplatten empfiehlt die Compagnie des forges (D. R. P. Nr. 130 604) einen Stahl, bei welchem der Kohlenstoffgehalt nicht merklich 0,15 Proc. übersteigt und der 5 bis 6 Proc. Nickel enthält. Diesem Stahl kann man im Allgemeinen etwas mehr als 0,5 Proc. Chrom zusetzen, welches, ohne die besondere Eigenschaft des vorliegenden Stahles zu beeinflussen, die erhaltenen Resultate besonders hinsichtlich der Härte des cementirten Theiles verbessert. Wenn die Panzerplatten in den gewünschten Grössenverhältnissen her-

gestellt worden sind, indem man von Ingots des soeben beschriebenen Metalles ausgeht, die in beliebiger Weise erhalten worden sind, cementirt man sie auf einer Seite nach einem beliebigen Verfahren, sodann unterwirft man sie einem Härten, wobei die Platten gleichmässig auf etwa 750 bis 800° erhitzt und dann in bekannter Weise abgeschreckt werden.

Schnelldrehstahlfabrikation. Nach Sievers (Verh. Gewerbfl. 1902, 111) hat sich als bislang unübertroffenes Rohmaterial für die Tiegelstahlfabrikation das aus dem schwedischen Bezirk Dannemora stammende Dannemora-Eisen erwiesen, welches im Wege des Puddel- oder Herdfrischprocesses hergestellt wird und in Stäben von etwa 76 × 16 mm in den Handel kommt. Das Dannemora-Eisen wird zunächst dem Cementiren unterworfen; der Ausdruck „Carbonisiren" dürfte passender sein. Der Cementirofen besteht aus zwei feuerfesten, je etwa 4 m langen Steintrögen, welche 1,2 m lichte Weite und 1,2 m Tiefe haben. Dieselben stehen mit ihren Längsseiten parallel zu einander und sind so eingerichtet, dass das von unten kommende Feuer dieselben durch passende Züge allseitig umgeben kann. In diese Tröge wird zunächst eine Lage Holzkohle, darauf eine Lage Eisen in Stangen, wieder eine Lage Holzkohle u. s. w. eingebracht, bis die Tröge bei etwa 20 Lagen gefüllt sind. Dieselben werden dann feuerfest eingedeckt, die Fugen durch passenden Mörtel luftdicht verschlossen und der Ofen dann angeblasen. Um das Fortschreiten des Cementirens oder Carbonisirens beobachten zu können, sind an einer Seite einige Stangen der obersten Lage durch die Stirnwand des Troges hindurch geführt. Diese werden herausgezogen, sobald man den Zeitpunkt der Fertigstellung gekommen glaubt, und an ihrer Bruchfläche festgestellt, ob die Carbonisation weit genug vorgeschritten ist. Der luftdicht verschlossene Ofen wird dann allmählich auf Weisshitze gebracht und auf dieser Temperatur etwa eine Woche lang oder mehr belassen, je nach der Menge des Kohlenstoffes, die das Eisen aufzunehmen bestimmt ist. Eine fernere Woche wird durch das Abkühlen des Ofens in Anspruch genommen, welches ganz allmählich geschehen muss, um ein Springen der Tröge zu verhüten. Nach erfolgter Abkühlung wird der Deckel aufgebrochen und entfernt, und die Eisenstangen haben sich in sog. Blasenstahl verwandelt. Dieser Name wird von der Eigenthümlichkeit hergeleitet, dass das Eisen während dieses Vorganges auf der Oberfläche Blasen zieht, die jedoch beim Schmieden oder Schmelzen verschwinden, ohne eine Spur zu hinterlassen oder sonst die Qualität zu beeinträchtigen. Je nach der Dauer des Verfahrens lässt sich bestimmen, welcher Procentsatz von Kohlenstoff von dem Eisen aufgenommen ist. Es lässt sich also Gussstahl mit jedem vorher bestimmten Procentsatz von Kohlenstoff herstellen. Der Kohlenstoffgehalt des Tiegelwerkzeugstahles wechselt gewöhnlich zwischen 0,75 und 1,5 Proc. Kohlenstoff, während für Maschinentheile u. s. w. wohl noch ein solcher bis zu 0,5 Proc. gebraucht wird. Zur Bequemlichkeit in der Fabrikation hat man 6 sog. Hitzen ausgewählt,

bis zu denen man die Carbonisation führt, um hiernach die entsprechenden Härtegrade des Fertigfabrikates herzustellen. Diese Hitzen oder Wärmestufen sind (z. B.) mit folgenden Ausdrücken belegt worden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| a) Frühlingshitze | mit $^1/_2$ | Proc. | Kohlenstoff, |
| b) Landhitze | „ $^5/_8$ | „ | „ |
| c) einfache Raffinirhitze | „ $^3/_4$ | „ | „ |
| d) Doppelraffinirhitze | „ 1 | „ | „ |
| e) Stahldurchhitze | „ $1^1/_4$ | „ | „ |
| f) Schmelzhitze | „ $1^1/_2$ | „ | „ |

Die Carbonisation schreitet bei der Verwandlung in Blasenstahl naturgemäss von aussen nach innen vor, so dass die einzelnen Stangen aussen eine Stahlrinde erhalten, während im Innern je nach der Fortsetzung des Processes ein mehr oder minder starker Kern von Eisen bleibt. Bei der Stahldurchhitze drückt der Name bereits aus, dass dieser Eisenkern durch die Carbonisation völlig verloren gegangen ist, während bei der noch höheren Schmelzhitze, welche von der Stahldurchhitze nicht sehr weit entfernt ist, der Stahl mit Kohlenstoff noch mehr durchdrungen ist. Nach dem Herausnehmen und Brechen der Stangen zu kleinen Stücken wird der so gewonnene Blasenstahl zu einzelnen Posten gleicher Härte nochmals nach dem Aussehen der Bruchfläche sortirt und gelangt dann zur Schmelzerei, wo derselbe in Tiegelöfen zu Tiegelstahl umgeschmolzen wird. — Der Tiegelofen besteht aus einer Reihe von ovalen Löchern, denen ebenfalls von unten mittels Koksfeuers die Wärme zugeführt wird, während an der Seite zwei durch feuerfeste Steine verschliessbare Züge es dem Schmelzer ermöglichen, je nach Bedarf den Zug zu vermehren oder zu hemmen. In jedem der ovalen Löcher finden zwei Tiegel Platz. Neben der Koksfeuerung kommen auch Gasschmelzöfen zur Verwendung, welche jedoch hauptsächlich zum Schmelzen von billigeren Sorten sehr harten Stahles als praktisch befunden worden sind. Diese Oefen können nämlich nur dann mit Rentabilität benutzt werden, wenn 6 Tiegel in einem Loch untergebracht werden und der Betrieb Tag und Nacht aufrecht erhalten wird. Natürlich gestaltet sich bei der grossen Anzahl der Tiegel die Controle schwerer und unzuverlässiger. — Die Tiegel bestehen hauptsächlich aus Thon. Einige Fabrikanten pflegen der Thonmasse auch Graphit beizumengen. Die angewärmten Töpfe werden in die erwähnten ovalen Löcher zu zweien eingebracht und dann allmählich auf Rothglut erwärmt. Sobald dieselben glühend geworden sind, werden sie durch einen langen eisernen Trichter, „Lader" genannt, mit ihrer Ladung versehen. Dieselbe besteht in der Hauptsache aus Blasenstahl, welcher nach dem Kohlenstoffgehalt ausgesucht und gewogen ist, und insbesondere bei Specialstahlen aus anderen Zuschlägen, welche bestimmt sind, dem Stahl den erwünschten Gehalt an Mangan, Molybdän, Wolfram, Chrom, Nickel u. s. w. zuzufügen. Hierauf werden die Deckel der Tiegel sorgfältig aufgesetzt und die Schmelzlöcher mit Koks gefüllt. Der Hitzegrad des Ofens wird sorgfältig geregelt, so dass ein gleichmässiges Schmelzen des Materials stattfindet. Nachdem der Stahl in den Tiegeln

flüssig geworden ist, ist es nothwendig, denselben während ungefähr einer halben Stunde zu kochen. Die Beobachtung dieses Vorganges und das rechtzeitige Unterbrechen desselben spielt bei der Herstellung guten Tiegelstahles eine grosse Rolle. Je besser die Qualität der verwendeten Rohstoffe, um so länger ist ein Kochen des Stahles in flüssigem Zustande nöthig. Sobald der erwünschte Zeitpunkt beim Schmelzen des Stahles erreicht ist, wird das Schmelzloch geräumt, der Tiegel herausgehoben, der Deckel schleunigst abgenommen, der Schaum und die Schlacke von der Oberfläche entfernt und der flüssige Stahl in eine gusseiserne Form gegossen, die aus zwei durch Ringe und Keile festverbundenen Hälften besteht. Um ein Anhaften des so entstehenden Ingots an der Wand der Form zu verhüten, wird dieselbe meistens mit Kohlentheer oder dgl. ausgestrichen. Der Stahl erkaltet dann und pflegt am Kopf des Gussstückes, insbesondere bei denjenigen Sorten, die 1 Proc. Kohlenstoff oder darüber enthalten, durch das Schwinden des Stahles einen Hohlraum zu bilden, der technisch die „Röhre“ oder „Pfeife“ genannt wird. Der diese Röhre enthaltende Kopf wird vor dem Weiterverarbeiten der Ingots durch Abschlagen entfernt und der Gussblock dann der Schmiede oder dem Walzwerk zugeführt. — Das zu schmiedende oder zu walzende Stück. muss zunächst wieder erwärmt werden, und ist auch hierbei wieder grösste Vorsicht zu beobachten, um den Stahl nicht durch ungleichmässiges oder übermässiges Erwärmen zu verderben oder zu verbrennen. Das Schmieden des Materials geschieht gewöhnlich unter Schwanzhämmern oder Dampfhämmern, meistens in mehreren Hitzen, und wird zum Schluss so lange fortgesetzt, bis der Stahl nahezu erkaltet ist, um auf diese Weise die Krystallisation des Stahles und damit die Qualität desselben wesentlich zu befördern. Die kleineren Dimensionen werden nach dem Ausschmieden gewöhnlich durch Walzen hergestellt, während ganz dünne Dimensionen auch wohl gezogen werden. — Tiegelstahl für Werkzeuge wird in verschiedenen Härten hergestellt. Diese Härten sind durch mehrmaliges Sortiren im Laufe der Fabrikation nach ihrem Kohlenstoffgehalt sorgfältig ausgesucht und bewegen sich zwischen $^3/_4$ und $1^1/_2$ Proc. Kohlenstoff. Die hergestellten Härtegrade 1 bis 6 werden nach dem Verwendungszweck, wie folgt, empfohlen:

Härte 1 mit $1^1/_2$ Proc. Kohlenstoff für grosse, ruhig arbeitende Dreh- und Hobelmeissel, Lochbohrer u. s. w.

Härte 2 mit $1^1/_4$ Proc. Kohlenstoff für Dreh-, Hobel- und Stossmeissel, Lochbohrer, kleine Fräser u. s. w.

Härte 3 mit $1^1/_8$ Proc. Kohlenstoff für grosse Drehmeissel und Lochbohrer, Fräser, Kreismesser, kleine Scheermesser, Aufräumer, Lochstempel, Schneidbacken u. s. w.

Härte 4 mit 1 Proc. Kohlenstoff für Handmeissel, Warmschrotmeissel, mittelgrosse Scheermesser, grosse Lochstempel, grosse Gewindbohrer, Granitbohrer u. s. w.

Härte 5 mit $^7/_8$ Proc. Kohlenstoff für Kaltschrotmeissel, grosse Scheermesser, Grubenbohrer, Setzhämmer, Gesenke u. s. w.

Härte 6 mit $^3/_4$ Proc. Kohlenstoff für Hämmer, Döpper, Stampf- und Pressmatritzen, Hobeleisen, Grubenbohrer u. s. w.

Der dem Eisen in mehr oder minder hohem Maasse zugeführte Kohlenstoff bewirkt, beziehungsweise erhöht in den Grenzen von 0,5 bis 2 Proc. die Härtefähigkeit des Stahles in Wasser und den übrigen bekannten Härtemitteln. Wenn man diese Härtemittel in eine Reihe ordnet, wovon das folgende immer schärfer härtet als das vorhergehende, so entsteht etwa folgende Scale:

Ruhende Luft,
Luftstrom,
warmes Wasser,
flüssiger Talg,
fester Talg,
Petroleum,
Rüböl,
Thran,
kaltes Wasser,
Salzwasser,
Quecksilber,
gekühlte Metallplatten.

Wenn man besonders bequemes oder genaues Arbeiten in Stahl für wünschenswerth hält, lässt man denselben ausgeglüht zur Verwendung gelangen. Das Ausglühen geschieht entweder in besonderen Oefen oder in der Asche, worin das erwärmte Stück möglichst langsam zum Erkalten gebracht wird. Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, dass auch beim Ausglühen streng darauf zu achten ist, dass keine zu hohe Erwärmung des Stahles stattfindet, da die Gefahr der Ueberhitzung oder des Verbrennens nicht ausgeschlossen ist. Ausser dem Kohlenstoff, der je nach dem Verwendungszweck dem Stahl in grösserer oder geringerer Menge beigegeben sein muss, enthält Stahl eine Reihe von Elementen, die entweder das Rohmaterial schon in sich schliesst und welche in diesem Falle meistens unerwünschter Natur sind, oder Elemente, die dem Stahl während des Schmelzprocesses zur Erreichung besonderer Eigenschaften mit Absicht zugeführt werden. — Die unerwünschten Elemente im Stahl sind hauptsächlich Schwefel, Phosphor, Kupfer, Arsen und Silicium. Die ersteren vier machen schon in ganz geringen Mengen das betreffende Eisen zur Stahlerzeugung unbrauchbar. Kupfer, Arsen oder ein geringer Procentsatz an Schwefel beeinträchtigt die Schweissbarkeit und die Festigkeit in der Hitze, während Phosphor zwar in gewissen Grenzen eine erhöhte Schweissbarkeit hervorruft, aber die Festigkeit des Materials in kaltem Zustande beeinträchtigt, und zwar um so mehr, je kohlenstoffreicher dasselbe ist. Als erwünschte oder beabsichtigte Elemente sind dagegen zu nennen: Mangan, Chrom, Molybdän, Wolfram, Nickel, Titan und Vanadium. Die Einführung von Nickel in die Stahlfabrikation war zuerst von grossen Hoffnungen für die Werkzeugfabrikation begleitet, die sich jedoch nicht erfüllt haben, da Härte und Zähigkeit des Stahles durch Nickel nur in ungehärtetem Zustande eine Verbesserung erfahren, während sein Einfluss in gehärtetem Zustande nur gering ist und uncontrolirbare Unregelmässigkeiten beim

Härten verursacht. Nickelstahl wird daher hauptsächlich für Panzerplatten und, wegen der erhöhten Zähigkeit und der damit verbundenen günstigeren Bearbeitung beim Pressen und Ziehen, ferner wegen der Abneigung gegen Rost, zu den Mänteln von Gewehrgeschossen u. s. w. verwendet. Titan und Vanadium haben ihren Einzug in die Stahlfabrikation mehr dem Namen nach gehalten, da sich in manchen hiernach benannten Stahlsorten Spuren dieser Metalle nicht haben nachweisen lassen und auch der Anwendung derselben in Folge ihres geringen Vorkommens und theurer Preise von selbst eine Grenze gezogen ist. — Die sog. Specialstähle, denen sich die Schnelldrehstähle anreihen, verdanken ihr Entstehen hauptsächlich den Elementen: Mangan, Molybdän, Wolfram und Chrom. Wenn man eine Eintheilung sämmtlicher Specialstähle vornehmen würde, so dürfte dieselbe etwa dahin gehen, dass man eine Kohlenstoff-Wolfram-Mangan-Gruppe und eine Wolfram-Chrom-Molybdän-Gruppe bildet. — Der Einfluss des Mangans äussert sich neben besserer Bindung der einzelnen Stahltheile hauptsächlich in der grossen Härte und damit verbundener schwerer Bearbeitungsfähigkeit des fertigen Stangenstahles. Es ist hauptsächlich der Einfluss dieses Elementes, welcher den sog. naturharten Stählen die Eigenschaft verleiht, sich in ruhender Luft, also ohne Anwendung der schärferen Härtemittel, zu härten. — Wolfram äussert seinen Einfluss insbesondere durch eine erhöhte Feuerbeständigkeit des Stahles, da es einen hohen Schmelzpunkt besitzt, den es auch in der Stahllegirung den anderen Bestandtheilen bis zu einem gewissen Grade mitzutheilen vermag. Der Einfluss eines gleichzeitigen höheren Gehaltes an Wolfram und Kohlenstoff hat sich dagegen in schädlicher Weise gewöhnlich darin geäussert, dass diese naturharten Stähle nur ganz vorsichtig und allmählich und nur an der Spitze der Werkzeuge erwärmt werden durften, da anderen Falles Spannungen entstanden, die den Stahl durch Härterisse sofort unbrauchbar machten.

Härten des Werkzeugstahls bespricht H. Wedding (Verh. Gewerbfl. 1902, 228). Man unterscheidet Härtungshärte und Naturhärte. Unter Härtungshärte versteht man diejenige Härte, welche durch plötzliche Abkühlung erlangt werden kann; unter Naturhärte hingegen diejenige, welche ein Metall nach langsamer Abkühlung besitzt. Nicht jeder Stahl kann durch plötzliches Abkühlen härter gemacht oder gehärtet werden. Manche Stahlarten behalten vielmehr ihre Naturhärte bei, auch wenn sie plötzlich abgekühlt werden; andere verlieren sogar durch plötzliche Abkühlung an Härte. Jeder Stahl indessen, welcher gehärtet werden kann, lässt sich durch Erhitzen und allmähliches Abkühlen auf einen Härtegrad zwischen seiner Naturhärte und der Härtungshärte bringen. Dieses Verfahren heisst Anlassen oder Nachlassen. — Stahl nennt man ein Eisen, welches durch plötzliche Abkühlung glashart werden kann, oder welches in Folge seiner chemischen Zusammensetzung von Natur glashart ist. Es gibt daher in der Praxis Stähle, welche Härtungshärte und solche, welche Naturhärte be-

sitzen. Reines Eisen hat eine Härte, welche zwischen der des Kalkspaths und des Flussspaths liegt. Bezeichnet man die durch Ritzen mit einem Diamant bestimmte Härte des Bleis mit 1 und die Härte des Diamants selbst mit 100, so wird die des Kalkspaths mit 12, die des reinen Eisens mit 15, die des Flussspaths mit 19 bezeichnet werden können. Die Härte des schmiedbaren Eisens wächst mit dem Kohlenstoffgehalte. Man kann folgende Reihenfolge aufstellen, wenn die vorgenannte Eintheilung zu Grunde gelegt wird:

| | | |
|---|---|---|
| Reines Eisen . . . . . . . . | 15 | |
| Eisen mit 0,1 Proc. Kohlenstoff | 16 | |
| „ „ 0,2 „ „ | 17 | |
| „ „ 0,3 „ „ | 18 | Schmiedeisen |
| „ „ 0,4 „ „ | 19 | |
| „ „ 0,5 „ „ | 20 | |
| „ „ 0,6 „ „ | 21 | |
| „ „ 0,7 „ „ | 22 | |
| „ „ 0,8 „ „ | 23 | |
| „ „ 0,9 „ „ | 24 | Stahl |
| „ „ 1,0 „ „ | 25 | |
| „ „ 1,2 „ „ | 26 | |
| „ „ 1,5 „ „ | 30 | |
| „ „ 2,0 „ „ | 34 | |

Der Stahl mit 2 Proc. Kohlenstoff hat eine Naturhärte gleich der des Minerals Apatit. Der Kohlenstoff des schmiedbaren Eisens kommt in 2 Arten vor, als Härtungskohlenstoff und als Carbidkohlenstoff. In dem auf etwa 800° erhitzten Stahl ist aller Kohlenstoff als Härtungskohlenstoff vorhanden. Bei der Abkühlung scheidet sich um so mehr Carbidkohle ab, je langsamer die Abkühlung vor sich geht und je mehr Kohlenstoff vorhanden war. Unter langsamer Abkühlung versteht man ein einfaches Abkühlen in unbewegter Luft. Freilich kann man auch diese Abkühlung verlangsamen durch Einlegung des heissen Gegenstandes in schlechte Wärmeleiter, z. B. Sand, Holzkohlenklein, Scharmottestückchen u. s. w., oder beschleunigen, durch natürlichen Luftzug, ohne dass man doch die erhaltene Härte anders als Naturhärte bezeichnet. Andere Elemente üben einen erheblichen Einfluss auf die Naturhärte aus. Man nennt diejenigen Arten Stahl, bei welchen Elemente ausser Kohlenstoff den Einfluss des Kohlenstoffes erheblich überwiegen, Sonderstähle (Specialstähle). — Im Allgemeinen steigt die Naturhärte mit der Zunahme an Silicium in der Weise, dass etwa 0,1 Proc. Silicium den gleichen Einfluss ausübt wie 0,7 Proc. Kohlenstoff, 2 Proc. Silicium dagegen nur wie 0,9 Proc. Kohlenstoff und erst 5 Proc. Silicium einen härteren Stahl ergeben, als er durch Kohlenstoff allein erzeugt werden kann. Unbedeutend ist der Einfluss von Aluminium, bedeutend dagegen wieder der von Chrom. 0,29 Proc. Chrom haben einen gleichen Einfluss wie 0,7 Proc. Kohlenstoff, 1 Proc. Chrom einen solchen wie 0,9 Proc. Kohlenstoff und mit 6 Proc. Chrom ist die höchste Naturhärte des Kohlenstoffstahls bereits überschritten. Die Härte steigt dann und erreicht bei etwa 9 Proc. eine grössere Härte als die des Hartgusses (abgeschreckten

Gusseisens), etwa Härtegrad 75. Wolfram und Titan üben wahrscheinlich einen gleich grossen Einfluss aus wie Chrom, obgleich hierüber die Ansichten getheilt sind. Durch Nickel wird die Härte ebenfalls vermehrt. Bei $24^1/_2$ Proc. findet indessen bereits wieder eine Abnahme der Härte statt und von 30 Proc. Nickel an ist die Härte wenig grösser als die des reinen Nickels. Ein Zusatz von Mangan gibt die grösste Härte, wenn Kohlenstoff fehlt bei etwa 7 Proc. Indessen sind alle Legirungen mit $3^1/_2$ bis 8 Proc. sehr hart. — Im Allgemeinen wird die Naturhärte des reinen, d. h. also kohlenstofffreien Eisens überhaupt erhöht durch Mangan, Phosphor, Schwefel, Arsen, Antimon, Nickel, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Stickstoff und Silicium, erniedrigt durch Kupfer. Da indessen fast alle in dieser Richtung untersuchten Stahlarten auch Kohlenstoff und neben den einzelnen Elementen auch andere Elemente enthielten, so ist es schwer genau festzustellen, welchen Einfluss auf die Härte jedem einzelnen Element zukommt. — Ausser der chemischen Zusammensetzung hat die Bearbeitung eines Stahls einen grossen Einfluss auf seine Härte, namentlich, wenn die Bearbeitung in der Kälte geschieht, sei es durch Walzen oder Hämmern, sei es durch Ziehen. — Schliesslich muss man eine Schneid- und eine Abnutzungshärte unterscheiden. Nach Reiser gibt es Sonderstähle, welche keinen Kohlenstoff oder nur sehr wenig davon besitzen, zwar eine sehr grosse Härte haben, aber dennoch keine Schneidkraft, während sowohl Dreh-, als Bohr- und Hobelstähle zur Herstellung einer für die Praxis benutzbaren Schneidkraft stets eine gewisse Menge Kohlenstoff besitzen müssen. — Wenn man einen Stahl auf Glashärte führt, so muss er Fensterglas ritzen. Das Fensterglas hat nach der oben angegebenen Reihe eine Härte von 60, ein glasharter Stahl aber eine solche von 72 bis 80; denn ein sehr hartes weisses Eisen besitzt eine Härte von 72 und es kann durch glasharte Stähle noch bearbeitet werden. Beim Anlassen pflegt man als grösste Härte allerdings gewöhnlich nur etwas über 60 zuzulassen, denn ein gelb angelassener Rasirmesserstahl ist nur wenig härter als Fensterglas. — Die Härtungsfähigkeit oder Härtbarkeit eines Eisens, d. h. die Möglichkeit, ihm durch plötzliche Abkühlung Glashärte zu ertheilen, hängt in erster Linie vom Kohlenstoffgehalte ab. Unter 0,6 Proc. Kohlenstoff im reinen Eisen lässt sich nicht mehr Glashärte erreichen. Ein nicht härtbares Eisen, also ein Eisen mit weniger Kohlenstoff, heisst Schmiedeisen. Ueber 2 Proc. Kohlenstoff hinaus beginnen Graphitausscheidungen, welche sowohl die Naturhärte wie die Härtungshärte herabsetzen und welche auch durch plötzliche Abkühlung nicht ganz zu vermeiden sind. Mit Recht bezeichnet man daher ein Eisen in den Grenzen von 0,6 bis 2,3 Proc. (Grenze des Roheisens) Kohlenstoffgehalt als Stahl. Die günstigste Temperatur zum Härten des Stahls liegt bei 800 bis 900°. Je grösser der Kohlenstoffgehalt ist, um so niedriger muss die Temperatur sein, bei der gehärtet wird. Ist die Temperatur zu hoch, so erhält der Stahl ein deutlich krystallinisches Gefüge auf dem Bruche. Man nennt ihn überhitzt. Ist

die Temperatur zu niedrig, namentlich unter Rothglut, so findet überhaupt keine Härtung mehr statt, ja der Stahl kann dann sogar weicher werden. Durch das Anlassen kann der durch die Härtung glashart gemachte Stahl wieder weicher gemacht werden. Die Erhitzung des Anlassens für die Praxis bewegt sich zwischen 220 und 330°. — Das Härten geschieht durch Abkühlung in Flüssigkeiten oder Gasen. Je grösser der Temperaturunterschied zwischen dem Stahl und der Flüssigkeit oder dem Gase und je besser leitend für die Wärme die Flüssigkeit oder das Gas ist, um so höher wird die Härte. Man pflegt in der Praxis zu sagen, dass die Härtung nur zwischen Kirschrothglut und Braunrothglut stattfinden soll, d. h. zwischen 900 und 500°. Der Regel nach findet sie thatsächlich nur zwischen 850 und 600° statt. Je plötzlicher die Härtung vor sich geht, um so spröder wird der Stahl. — Im kohlenstofffreien oder kohlenstoffarmen Eisen wird die Härtbarkeit durch fremde Elemente nur ausnahmsweise erhöht, anscheinend nur durch Arsen und Chrom, wogegen Phosphor, Mangan und Silicium die Härtungsfähigkeit erniedrigen und alle anderen Stoffe ohne Einfluss sind. — Statt den Stahl auf Glashärte zu führen und ihn dann anzulassen, kann man ihn durch geeignetes Härten sogleich auf den gewünschten Härtegrad bringen. Dies ist um so leichter, je weniger Kohlenstoff er enthält. — Die Gesammthärte setzt sich stets aus Naturhärte und Zunahme der Härte durch Härtung zusammen. Man kann daher durch fremde Bestandtheile trotz eines geringen Maasses von Kohlenstoff sehr harte Stähle erzielen. — Um Schnelldrehstähle zu erhalten, welche thunlichst lange arbeiten, ohne einer erneuten Härtung zu bedürfen, und welche an Ort und Stelle von neuem in den richtigen Härtezustand übergeführt werden können, wenn sie durch Zufall oder absichtlich einer zu starken Erhitzung beim Drehen, Bohren oder Hobeln ausgesetzt waren, ist es erforderlich, dass durch Zusatz fremder Elemente ausser Kohlenstoff eine an sich schon sehr erhebliche Naturhärte erlangt war, dass aber eine kleine Menge Kohlenstoff, welche ohne jene fremden Elemente die Härte und Härtungsfähigkeit des Stahls, die man braucht, nicht herbeiführen würde, gleichzeitig vorhanden ist, um so die schon hohe Naturhärte durch Härtung leicht auf das gewünschte Maass zu bringen, m. a. W. muss der Unterschied zwischen der Naturhärte, welche durch fremde Metalle hervorgerufen wird und der Härtungshärte möglichst klein sein.

Structurveränderungen in überhitztem Stahl bei seiner Wiedererhitzung untersuchte K. F. Gorausson (Jernk. 1902, Heft 3). Die Proben wurden wiederholt bis und über die kritische Temperatur erhitzt (vgl. Oesterr. Bergh. 1902, 510). Wenn darnach $Ac_1$ bei der Erhitzung überstiegen wird, setzt sich aller Perlit plötzlich in Martensit um, aber der freie Cementit bleibt unverändert. Wird die Temperatur für Eisen über $Ac_1$ gesteigert, dann steigt bei demselben die Lösungsfähigkeit für Kohle und daraus folgt, dass der freie Cementit sich zu vertheilen beginnt, um den Martensit kohlereicher werden zu

lassen. Je höher die Temperatur ist, um so mehr Cementit zertheilt sich, bis der Punkt $A_3$ erreicht wurde, bei welchem das Lösungsvermögen des $\gamma$-Eisens dem Kohlehalte des Stahls entspricht und aller Cementit sich in Martensit umsetzt. Wenn der Cementit sich zersetzt, strebt dessen Kohle sich gleichmässig im Metalle zu vertheilen. — Wird der Stahl wieder abgekühlt, dann mindert sich die Lösungsfähigkeit des $\gamma$-Eisens, und Cementit wird ausgeschieden. Cementit wird nicht ausgeschieden in den alten Grössen, welche das grobe Korn auszeichneten, sondern als feineres Netz. Dabei dürfte die Gröbe des Netzes von der Grösse des Martensitkorns bedingt werden, in welchem der Cementit bei der Ausscheidung sich zwischen denselben absetzt. — Man darf die Entstehung des Cementitnetzes nicht mit der Bildung des Kornes selbst verwechseln, wie die Kornbildung vermuthlich bis zur Erreichung des Schmelzpunktes statt hat, wenn sie auch nicht mit dem Mikroskope unterschieden werden kann, bevor ihre Grössenlinien nicht vom Cementit erfüllt werden. Die Kornbildung selbst hängt wahrscheinlich ab von einer Gruppirung der Molecüle des Martensit (vielleicht richtiger der kleinen Krystalle) rings um gewisse Centren, welchem Vorgange meistentheils die Bezeichnung „Polarisation" beigelegt wird. Je höher die Wärme steigt, desto leichter vollzieht sich die Polarisation und um so grösser werden die Körner. Dass der Cementit bei der Wiedererhitzung ein feineres Netz bildet als vorher, dürfte davon abhängig sein, dass die starke Polarisation der Ueberhitzung zerstört wird und dass die niedrige Wärme der Wiedererhitzung eine gleich vollkommene der Polarisation nicht zulässt. — Betreffs des Zeitpunktes der Zerstörung der Polarisation scheinen zwei Möglichkeiten annehmbar: a) sie könnte zerstört worden sein bei der heftigen Umsetzung, welche im Stahle vor sich geht, sobald er bei Wiedererhitzung $Ac_1$ übersteigt und der Perlit sich in Martensit verwandelt; b) sie könnte bereits zerstört worden sein bei der Abkühlung nach der Ueberhitzung, als dieselbe unter $Ar_1$ hinabging. Letztere Annahme dürfte eine sicherere Begründung für sich haben als die erstere, weil, sobald sich die Polarisation im Martensit vollzieht, es natürlicher erscheint, dass sie beim Uebergange vom Martensit in eine andere Zusammensetzung leichter als beim Uebergange aus dieser anderen Zusammensetzung in Martensit zerstört wird. Dies insbesondere, da die Kohle bei der Verwandlung des Martensits in Perlit chemisch gebunden wird und letzterer selbst sich zu einer gelagerten Masse anordnet. — Die Versuche haben somit bekräftigt, dass das Vorfinden von Körnern und die kritischen Temperaturen mit einander im Zusammenhang stehen, und dass man, um ohne Bearbeitung einen überhitzten Stahl feinkörnig werden lassen zu können, ihn zur Temperatur $A_3$ erhitzen muss, wo die Lösungskraft des $\gamma$-Eisens dem Kohlehalte des Stahls entspricht. In wieweit dies auch für Stahl geringeren Kohlehalts gilt, d. h. bei dem man an Stelle des freien Cementits Ferrit trifft, kann sicher unter Berufung auf diese Untersuchungen nicht vorausgesagt werden. Die Untersuchungen Stead's deuten inzwischen darauf hin, dass das Verhalten

so ist, weil derselbe für 0,01 Proc. Kohle fand, dass das Korn bei 900°, und bei 0,11 Proc. bei 870° verfeinert wurde, welche Temperaturen diejenigen sind, bei denen das Lösungsvermögen des Martensit in Bezug auf Ferrit gerade diesen Kohlehalten entspricht.

H. M. Howe schreibt dazu: Wenn Stahl, dessen Structur sich vergröberte, durch starke Ueberhitzung, abgekühlt und wiedererhitzt wird, finden während der Wiedererhitzung folgende Veränderungen statt: 1. Ausscheidung von Cementit beim kritischen Punkte $Ac_1$. Bei einer Temperatur gleich unter $Ac_1$ scheint Cementit ausgesaigert zu werden und kleine Ringe zu bilden, vermuthlich in Folge von Flächenspannung. In Bezug auf dieses Phänomen sind inzwischen lediglich Andeutungen gegeben. — 2. Sobald die Wiedererhitzung fortgesetzt wird, bis sie über den Punkt $Ac_1$ hinausgeht, wird das Cementitnetz allmählich von Martensit verzehrt. Ein Theil von Robert-Austen's Diagramm gibt an, dass da, wo Stahl fraglichen Kohlehalts hypereutektisch abgekühlt wird, von etwa 950° ($Ar_3$) bis zu 690° ($Ar_1$), bei welcher Temperatur das Material hauptsächlich aus Martensit besteht, des letzteren Lösungsvermögen gegenüber Cementit so abnimmt, dass dieser innerhalb der Martensitmasse ausgefällt wird und ein Netz bildet. Die Grösse dieses Netzes ist ungefähr der Temperatur proportional, aus der der Stahl abgekühlt wird. Die Wiederaufnahme des Cementits in den Martensit ist ein ähnlicher Vorgang, obschon er in entgegengesetzter Richtung vor sich geht. Steigt die Temperatur von $Ac_1$ gegen $Ac_3$, dann vergrössert sich das Lösungsvermögen des Martensits, das grobe Cementitnetz wird vom Martensit absorbirt und verschwindet in Folge dessen allmählich. Hypereutektischer Stahl, so langdauernd erhitzt, dass er völlig in Martensit übergeht, alsdann abgekühlt, wobei er Perlit und Cementit bilden kann, lässt das Cementitnetz um so gröber werden, je höher die Temperatur war. — 3. Wenn überhitzter und wieder abgekühlter Stahl bis auf Temperaturen zwischen den Punkten $Ac_1$ und $Ac_3$, zum Beispiel auf 800° nochmals erhitzt wird, dann wird so viel Cementit gelöst, als während der vorhergegangenen Abkühlung aus dem Martensit zwischen 800° und $Ar_1$ ausgefällt wurde. Wird Cementit gelöst, dann verbreitet er sich im umgebenden Martensit. Wird der Stahl wieder abgekühlt, dann nimmt das Lösungsvermögen des Martensits ab, wobei der gelöste Cementit wieder ausfällt und ein neues Cementitnetz bildet. — 4. Es wird darauf hingewiesen, dass im Stahl, welcher nur unwesentlich über den Punkt $Ac_1$ erhitzt wurde, der Perlit schlecht verlagert ist; eine Verbesserung in dieser Beziehung tritt jedoch ein, wenn die Temperatur eine höhere war. Eine einfache Erklärung hierfür liegt nahe zur Hand. Der ursprüngliche Perlit erhielt seine Bildung durch langsame Abkühlung, wobei der Martensit sich abwechselnd in den Schichten von Perlit und Cementit zertheilt. Bei Wiedererhitzung über den Punkt $Ac_1$ gehen letztere beide zum Martensit, aber auf Grund der relativ niedrigen Temperatur bei $Ac_1$ über und in Folge der dabei hervorgerufenen Erstarrung des Metalles ist es schwer für sie, nach dem Uebergange zum Martensit

sich zu zerstreuen und eine homogene Masse zu bilden. Wird die Erhitzung sofort oberhalb des Punktes $Ac_1$ eingehalten, so behält das rothwarme Metall Spuren der alten Perlitstructur. Wenn nun bei der Abkühlung dieser heterogenen Stoffe der Martensit zum Perlit übergehen soll, so ist kaum zu erwarten, dass der neue Perlit sich regelmässig ablagern wird. — Eine gute Ablagerung setzt voraus, dass die Masse, aus welcher der Perlit gebildet wird, nahezu homogen sei, weil unter den angenommenen Verhältnissen zu erwarten ist, dass die neue Perlitstructur die frühere alte kreuzt. Denkt man sich zum Beispiel zwei nahe bei einander liegende Scheiben des ursprünglichen Ferrits und Cementits in einem Stahlstücke, welches bis gleich über den Punkt $Ac_1$ erhitzt wird, so streben diese nach dem Uebergange zum Martensit, sich zu einer einzigen homogenen Masse zu vereinen. Dieser Vereinigungsprocess beginnt in seinen Grenzlinien zwischen den beiden Scheiben. Nimmt man weiter an, dass sie bei der fraglichen Temperatur bis auf $^1/_4$ ihrer Breite zusammenschmelzen können, dann bleibt noch ein Band Martensit vom Kohlehalte des Perlits oder 0,80 Proc., welches nach beiden Seiten an ein Band hypereutektischen Martensits grenzt. Die zwei Scheiben Perlit haben somit einen sehr heterogenen Martensit gebildet, der durchaus genügt, bei der Abkühlung einen Perlit mit schlechter Lagerung, wie beobachtet, zu bilden. In dem Maasse, als die Erhitzungstemperatur über $Ac_1$ sich erhöht, wird das Zusammenschmelzen des Ferrits und des Cementits vollständiger erfolgen und der Martensit homogener, wodurch erfolgt, dass der Perlit bei der Abkühlung eine mehr regelmässige Lagerung annimmt.

Einfluss der Zusammensetzung und Behandlung des Stahles. Risdale (Jernk. 1902) meint, es käme beim Stahl weniger auf die Zusammensetzung als auf die Behandlung an (vgl. Oesterr. Bergh. 1902, 237 u. 363).

Den Einfluss des Glühens und Abschreckens auf die Zugfestigkeit von Eisen und Stahl untersuchten J. A. Brinell und A. Wahlberg (Stahleisen 1902, 881); hier möge nur der Einfluss der chemischen Zusammensetzung besprochen werden. Mangan steigert das Härtungsvermögen des Stahles:

| Chemische Zusammensetzung, Proc. | | | | | Härtezahl | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | Si | Mn | S | P | ungehärtet | gehärtet |
| 0,65 | 0,27 | 0,49 | 0,011 | 0,028 | 255 | 460 |
| 0,66 | 0,33 | 0,18 | 0,010 | 0,028 | 228 | 327 |

Nach dieser Tabelle beträgt die durch die Gegenwart von Mangan veranlasste Steigerung der Härte bei ungehärtetem Material $\frac{255-228}{0,49-0,18} \times \frac{1}{10} =$ 9 Einheiten für jedes 0,1 Proc. Mangan, bei dem gehärteten

$\frac{460-327}{0,49-0,18} \times \frac{1}{10} = 43$ Einheiten für jedes 0,1 Proc. Mangan. Das Material mit höherem Mangangehalt zeigte demnach auch ein höheres Härtungsvermögen. Die Zugversuche zeigen aber, dass das Mangan nicht denselben Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften ausübt. Die Proben, welche entweder keiner Vorbehandlung oder einem Glühen mit langsamer Abkühlung unterworfen wurden, weisen im Durchschnitt Unterschiede in der Bruchfestigkeit von 3 Einheiten f. 0,1 Proc. Mangan auf. Dieser Werth stimmt ganz gut mit dem für die Härtezunahme gefundenen, nämlich 9 Einheiten f. 0,1 Proc. Mangan; die Verhältnisszahl zwischen Härte und Bruchfestigkeit ist nach Brinell 0,346. Dagegen findet man bei den gehärteten Proben im Durchschnitt eine Erhöhung der Bruchgrenze nach dem Abschrecken bei 750°, 850° und 1000° von bez. 2,3, 4 und 4,5 Einheiten f. 0,1 Proc. Mangan. Das Mangan scheint demnach bei dem Abschrecken zwar die Härte, aber nicht die absolute Festigkeit zu steigern. Gleichzeitig mit dem Wachsen der Bruchfestigkeit um 2,3, 3 und 4,5 Einheiten f. 0,1 Proc. Mangan ist auch eine Abnahme der Dehnung für das nicht gehärtete Material mit 0,4 Proc. und für das gehärtete mit 0,6 bis 0,8 Proc. für 0,1 Proc. Mangan zu constatiren. — Bei Berechnung der Mittelwerthe für die Dehnung und Bruchfestigkeit von nicht gehärteten Proben ergab sich die Dehnung zu bez. 30 und 31,6 Proc., die Bruchfestigkeit zu 45,7 und 41,2 k/qmm. Der Unterschied dieser Werthe ist demnach nicht gross, wenn man die grosse Differenz des Siliciumgehaltes berücksichtigt. Die Resultate der Härteproben zeigen auch keine besonderen Abweichungen, obwohl Silicium, gleich den übrigen Begleitern des Eisens, eine Abnahme der Zähigkeit und ein Wachsen der Festigkeit bewirkt. Obgleich ein ziemlich hoher Procentsatz von Silicium ohne Schaden in ein Material eingehen kann, welches nur einmal gehärtet wird, so dürfte doch bei wiederholter Härtung, in Folge der leichten Oxydirbarkeit des Siliciums, eine Verschlechterung des Materials eintreten. — Ein so hoher Schwefelgehalt wie 0,56 Proc. übt in mehrfacher Hinsicht einen schädlichen Einfluss aus, und dürfte ein solches Material keine praktische Verwendung finden. Bemerkenswerth ist es, dass das Material, trotz seines grossen Schwefelgehaltes nicht rothbrüchig war, was nur dem kräftig compensirenden Einfluss des Mangans zugeschrieben werden kann. Das Material mit 0,15 Proc. Schwefel zeigte sich im Allgemeinen dem schwefelfreien Material mit demselben Kohlenstoffgehalt vollkommen ebenbürtig, sowohl im gehärteten als im ungehärteten Zustande. Es muss indessen festgehalten werden, dass dies nur für die in der Walzenrichtung herausgenommenen Proben gilt.

Die Umwandlungsvorgänge des Stahles untersuchten G. Charpy und L. Grenet (C. r. März 1902; Stahleisen 1902, 691). Nach der Methode der Ausdehnungsmessungen lassen sich bei den Eisen-Kohlenstofflegirungen zwei Umwandlungen beobachten, von denen die eine plötzlich eintritt, bei etwa 700° eine Volumenminderung zur Folge

hat und der beim kritischen Punkt $a_1$ der pyrometrischen Methode beobachteten Wärmeabsorption entspricht, dagegen die andere allmählich erfolgt, bei den Stahlsorten mit einem geringeren Kohlenstoffgehalte als von 0,85 Proc. einer Contraction zu entsprechen scheint, während bei den kohlenstoffreicheren Stahlsorten die Ausdehnung andauert, und zu Ende geht bei einer Temperatur, die derjenigen des kritischen Punktes $a_3$ der pyrometrischen Methode nahe liegt. Der kritische Punkt $a_2$, den man nach der eben genannten Methode bei 770° beobachtet, entspricht mithin keiner Veränderung der Ausdehnungserscheinungen. Diese Ergebnisse lassen sich vollkommen erklären mit Hilfe der Hypothese, welche die Umbildungen der Systeme Eisenkohlenstoff bei ungefähr 800° in Parallele stellt mit denjenigen bei der Erstarrung eines Gemenges von zwei Substanzen, die keine Mischkrystalle geben. Die Umwandlung bei 700° würde der der Wiederauflösung des eutektischen Gemenges (Perlit) von Eisen (Ferrit) und Eisencarbid (Cementit) entsprechen, die allmähliche Umwandlung oberhalb von 700° dagegen der Auflösung des überschüssigen Ferrits (unter Contraction) in den „hypoeutektischen" und des überschüssigen Cementits (unter Ausdehnung) in den hypereutektischen Stahlsorten.

Löthen von Gusseisen mit Ferrofix nach F. Reh. Nach Rudeloff (M. Berlin. 1902, 86) beruht dieses Verfahren zum Hartlöthen von Gusseisen im offenen Schmiedfeuer darauf, die zusammenzulöthenden Gusseisenflächen während des Löthprocesses von Graphit zu befreien und gleichzeitig das geschmolzene Hartloth mit diesen in Rothglut sich befindenden graphitfreien Flächen des Gusseisens unter Luftabschluss in innige Berührung zu bringen. Zur Entkohlung der Löthflächen dient hierbei Kupferoxydul, welches mit einem Flussmittel (Borax) innig zu einer Paste gemischt ist. Der Borax soll, während er beim Erhitzen des Gusseisens schmilzt, die gereinigten Löthstellen gegen Oxydation schützen, das an ihnen etwa noch vorhandene Oxyd aufnehmen und zugleich den Sauerstoff der Luft von dem Kupferoxydul abhalten. Das schmelzende Kupferoxydul soll seinen Sauerstoff an die glühenden Gusseisenoberflächen abgeben und dieser sich mit dem Graphit des Gusseisens zu Kohlenoxyd und Kohlensäure verbinden, während das metallische Kupfer in sehr fein vertheiltem Zustande frei wird. Das Verfahren ist brauchbar.

Tiegelschmelzofen von F. Boniver (D. R. P. Nr. 134031) und Hannemann & Cp. (D. R. P. Nr. 134578).

Zum Härten und Anlassen von Stahl wird nach W. R. Bennet (D. R. P. Nr. 133011) der gehörig erhitzte Stahl zunächst in einem Wasserbade bis zu einem gewissen Grade abgekühlt. Hierauf wird der Stahl in einem besonderen Behälter so lange in Oel getaucht, bis das Oel die gleiche Temperatur wie der Stahl angenommen hat. Alsdann wird das Oel mit dem Stahl zusammen bis zur Anlasstemperatur erhitzt; und schliesslich wird der Stahl aus dem Ofen herausgenommen und in Sägemehl oder dgl. langsam abgekühlt.

Zum Härten von Stahl werden nach E. Eschmann (D. R. P. Nr. 124361) die zu härtenden Gegenstände vor ihrem Erhitzen mit einer aus Holzkohlenstaub, Getreidemehl, Kalk und Klauenfett bestehenden Masse bestrichen. Nach erfolgter Erwärmung werden dieselben in einem Bade von Ammoniak und Wasser mit Luftabschluss durch eine Elaïnschicht unter Einbettung derselben in einen Brei aus Kalk, Kreide, Thon oder dgl. am Grunde des Härtegefässes zur vollständigen Abkühlung gebracht.

Verfahren zum Härten von Stahl. Nach Prinz & Kremer (D. R. P. Nr. 124589) wird das dunkelkirschroth erhitzte Werkstück, bevor es in das Kühlwasser getaucht wird, in einen Stromkreis, dessen Spannung sich mit der Grösse des Werkstückes proportional verändert, eingeschaltet, so dass das Werkstück selbst den + Pol, das Kühlwasser aber den — Pol des Stromkreises bildet.

Bei der Herstellung von Stahlplatten, insbesondere Panzerplatten, mit verschieden harten Schichten, ist nach B. Aschheim (D. R. P. Nr. 134580) die zwischen den neben oder über einander liegenden Schichten eingefügte und während des Giessens schmelzende Platte mit zahlreichen Durchlochungen versehen, zu dem Zwecke, die verschiedenen Schichten getrennt zu halten und doch eine innige Verbindung derselben herbeizuführen.

Stahlhärtungsmittel von P. Galopin (D. R. P. Nr. 128490) besteht aus Glycerin und Wasser.

Wiederherstellung von verbranntem Stahl. Nach G. Wölfel (D. R. P. Nr. 126179) wird der verbrannte Stahl in Hellrothglut mit einem pulverförmigen Gemenge von 8 Th. Borax, 2 Th. Salmiak, 4 Th. Colophonium und 1 Th. Salpeter behandelt und alsdann in bekannter Weise gehärtet.

Verfahren zum Kohlen der Oberfläche von Eisen- und Stahlgegenständen mit Hilfe des elektrischen Stromes bei Gegenwart von Kohle oder durch Lichtbögen unter Anwendung von Kohlenelektroden von C. Davis (D. R. P. Nr. 134356) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Kohle nebst Stromzuleitern oder die Kohlenelektroden in einem luftdicht auf das Werkstück aufgesetzten Gehäuse untergebracht sind, wobei, um verschiedene Stellen des Werkstückes in zeitlicher Aufeinanderfolge behandeln zu können, entweder Werkstück und Gehäuse gegen einander verschiebbar sind oder die Elektroden gruppenweise eingeschaltet werden.

Directe Stahlherstellung im elektrischen Schmelzofen soll nach Benedicks (Ironag. Juli 1902) in Gysinge eingeführt werden; man hofft mit einer 300pferd. Turbine jährlich 1500 t Stahl herstellen zu können. — Der Schmelzofen (Fig. 71) besteht aus dem ringförmigen Schmelzraum *a*, der mit einem ringförmigen Deckel *b* verschlossen ist und an einer Stelle einen Abstich besitzt. Der Kern *c* wird von einer Drahtspule *d* umgeben, durch welche der elektrische Strom fliesst.

**Elektrolytische Darstellung von reinem Eisen aus Eisenchlorür.** Nach E. Merck (D. R. P. Nr. 126 839) lassen sich Eisenplatten von erheblich stärkerer Dicke als bisher herstellen, wenn man eine heisse Lösung von Eisenchlorür unter Bewegung des Elektrolyten oder der Kathode der Einwirkung des elektrischen Stromes unterwirft.

**Herstellung von Stahl mittels Elektricität** bespricht M. Ruthenburg (The Elektrochem. and Metallurgist 2, 12). Nach Conley wird das Erz durch die Berührung mit elektrisch erhitzten Platten geschmolzen. Der Ofen, aus feuerfestem Material, besteht aus einem Schacht *A* (Fig. 72), der nach unten bei *B* verengt ist und einem Herd *C*.

Fig. 71.

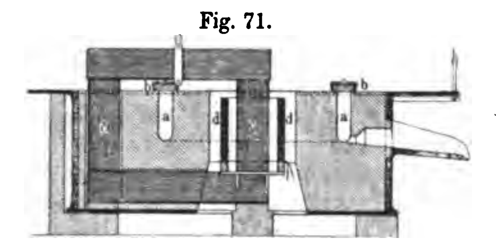


Fig. 72.

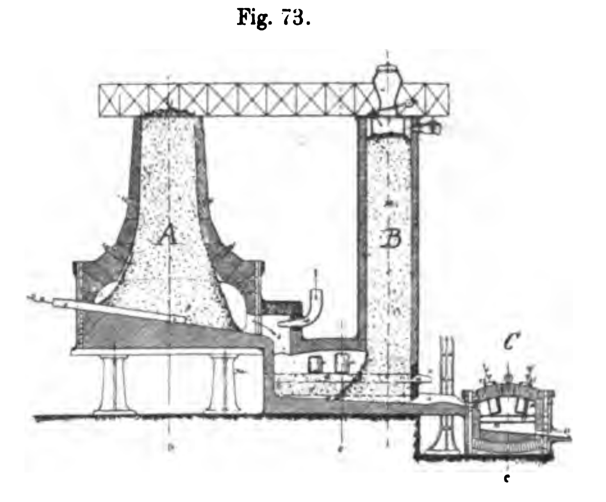


In dem unteren Theil des Schachtes sind die Erhitzungsplatten *D* und rund um den Herd eben solche Platten *E* angeordnet. Wenn der Strom durch die Platten geleitet wird, schmilzt das Erz im Schacht herunter und gelangt dann auf den Herd, wo es weiter behandelt wird. Durch entsprechende Zuschläge sollen die verschiedensten Producte des Martinofens erzeugt werden.



Harmet empfiehlt einen Schmelzofen *A* (Fig. 73), in welchen das Erz eingeführt wird, welches auf dem geneigten Boden und dem überwölbten Raum *4* durch die von *B* kommenden Gase geschmolzen wird, während die dazu nöthige Luft bei *9* eingepresst wird. Da die Hitze, welche durch

Fig. 73.



diesen Verbrennungsprocess erzeugt wird, nicht genügt, um das Erz gleichmässig zu schmelzen, so wird noch ein elektrischer Strom durch die teigförmige Masse vermittels Kohlenelektroden, die am Boden angeordnet sind, durchgeschickt. Das Erz fliesst geschmolzen nach *B*. Hier trifft das von *A* kommende geschmolzene Erz die im Schacht niedergehende Säule von Koks, Holzkohle oder Anthracit. Das Erz wird reducirt, ebenfalls mit Hilfe von elektrischer Erhitzung, da Elektroden eines Stromkreises in den Ofen ragen. Der Schacht ist mit einem Gichtverschluss versehen, so dass die bei der Reduction entstehenden Gase durch das Erz bei *A* gehen müssen. Die Oeffnungen *12* und *13*, durch welche Metall und Schlacke abfliessen, sind so angeordnet, dass das flüssige Material zuerst die Kokssäule passiren muss. Das Metall fliesst von *B* nach dem als „Regulator" bezeichneten Ofen *C*. Dieser letztere soll den Martinofen ersetzen und ist ebenfalls mit elektrischer Erhitzung versehen (vgl. Z. Elektr. 1902, 418).

Schwankungen von Kohlenstoff und Phosphor in Flusseisen. A. Wahlberg (Stahleisen 1902, 82) berichtet über Versuche, um festzustellen: 1. die Grenzen zwischen den Schwankungen von Kohlenstoff und Phosphor in weichem, mittelhartem und sehr hartem Flusseisen, welches bei normaler Temperatur in Blöcke gegossen und dann in 4 Knüppel ausgewalzt war, entweder direct oder nach erfolgter Abkühlung und einmaliger Wiedererhitzung; 2. ob, und bis zu welchem Umfang chemische Analysen von identischen Proben in ihren Ergebnissen hinsichtlich des Gehalts an Kohlenstoff und Phosphor schwanken, wenn sie von verschiedenen Chemikern vorgenommen werden. Das erforderliche Material wurde von vier verschiedenen Stahlwerken geliefert und zwar lieferte jedes Werk drei Blöcke, welche je zwischen 0,10 bis 0,20, 0,50 bis 0,60 Proc. und 1,0 bis 1,2 Proc. Kohlenstoff enthielten. Diese Blöcke wurden in 4 Knüppel gewalzt, von welchen je zwei Querschnitte unten und oben, entsprechend am Kopf und Bodenende des Blocks, zwecks Analysirung genommen wurden. Auf die umfangreiche analytische Tabelle sei verwiesen. Die Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung im Kern, zwischen Kern und Oberfläche und an der Oberfläche betrug: siehe Tabelle S. 187.

Die Inhomogenität der weichen basischen Martinblöcke untersuchte A. Riemer (Stahleisen 1902, 269). Bei nicht sehr dickflüssigen Schmelzen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt bildet sich in den Blockformen mittlerer Grösse eine erstarrende, schalenförmige Kruste von 2 bis 4 cm Dicke, die, mit der concaven Seite nach oben gekehrt, auf dem flüssigen Metall schwimmt und von ihm, während es von unten zuströmt, allmählich höher und höher gehoben wird, den grössten Theil der Oberfläche desselben bedeckend, die Ränder aber freilassend. Nur bei recht dickflüssigen Massen oder in den Blockformen kleinen Formats vereinigt sich diese „Schale", die in der Form einem ins Wasser gefallenen Stearintropfen ähnlich sieht, nach Beendigung des Giessens mit dem unterdess entstandenen festen Rande des Blockes, gewöhnlich

| Eisen-werke | Kohlenstoff laut Angabe | Kohlenstoff | | | Phosphorgehalt | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ober-fläche | zwischen Kern und Ober-fläche | Kern | Ober-fläche | zwischen Kern und Ober-fläche | Kern |
| | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. |
| A | 0,10 | 0,096 | 0,110 | 0,143 | 0,030 | 0,055 | 0,073 |
| B | 0,11 | 0,117 | 0,115 | 0,122 | 0,012 | 0,015 | 0,014 |
| C | 0,10 | 0,121 | 0,125 | 0,174 | 0,020 | 0,035 | 0,045 |
| D | 0,20 | 0,206 | 0,195 | 0,244 | 0,028 | 0,032 | 0,036 |
| Durchschn. | 0,10 0,20 | 0,135 | 0,136 | 0,171 | 0,021 | 0,034 | 0,042 |
| A | 0,50 | 0,502 | 0,515 | 0,538 | 0,033 | 0,040 | 0,049 |
| B | 0,62 | 0,619 | 0,595 | 0,653 | 0,032 | 0,029 | 0,034 |
| C | 0,50 | 0,570 | 0,530 | 0,569 | 0,026 | 0,027 | 0,028 |
| D | 0,50 | 0,477 | 0,460 | 0,472 | 0,025 | 0,024 | 0,026 |
| Durchschn. | 0,50 - 0,62 | 0,542 | 0,525 | 0,558 | 0,029 | 0,030 | 0,034 |
| A | 0,90 | 0,952 | 1,060 | 0,932 | 0,039 | 0,044 | 0,047 |
| B | 1,24 | 1,237 | 1,305 | 1,240 | 0,030 | 0,031 | 0,032 |
| C | 1,10 | 1,079 | 1,205 | 1,151 | 0,026 | 0,025 | 0,033 |
| D | 1,00 | 1,007 | 1,040 | 0,965 | 0,025 | 0,021 | 0,024 |
| Durchschn. | 0,90 1,24 | 1,069 | 1,153 | 1,085 | 0,030 | 0,030 | 0,034 |
| Gesammtdurchschn. | | 0,582 | 0,605 | 0,605 | 0,027 | 0,031 | 0,037 |

aber schmilzt sie auf, wenn die Blockformen ganz gefüllt sind. Es wurden Analysen gemacht: 1. Eine Analyse einiger solcher Schalen, welche aus der flüssigen Umgebung herausgehoben wurden. 2. Eine Analyse eines kleinen Probeblockes, der, wie gewöhnlich zur Herstellung der Probe für die Schmiede und das Laboratorium, in eine kleine gusseiserne Blockform abgegossen wurde. Diese Probe kann als Durchschnittsprobe gelten, weil sie der Pfanne direct noch während des Giessens eines der mittleren Gespanne durch Unterhalten der Probe-Blockform unter den einen der beiden Ausgüsse entnommen wird, wobei natürlich der Stöpsel zur Verminderung der Kraft des vollen Strahles nur ganz wenig geöffnet wird. Es ist zu beachten, dass diese Probe sofort, nachdem sie abgegossen worden, erstarrt, da sie etwa nur 3 k wiegt. 3. Schliesslich eine Durchschnittsanalyse aus dem Kopfende der Blöcke, denen die Schalen entnommen wurden, also von dem Material, welches die Schale bei ihrer Bildung unmittelbar umgeben hatte:

| Mn | S | C | P | Si | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | | |
| 0,65 | 0,070 | 0,08 | 0,016 | 0,062 | (Schale) |
| 0,61 | 0,113 | 0,10 | 0,023 | 0,010 | (Durchschnittsprobe) |
| 0,65 | 0,173 | 0,15 | 0,031 | 0,026 | (oberes Blockende) |
| | | | II. | | |
| 0,68 | 0,087 | 0,09 | 0,022 | 0,021 | (Schale) |
| 0,68 | 0,096 | 0,09 | 0,022 | 0,023 | (Durchschnittsprobe) |
| 0,75 | 0,147 | 0,16 | 0,034 | 0,020 | (oberes Blockende) |

III.

| Mn | S | C | P | Si | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,67 | 0,066 | 0,09 | 0.020 | 0,023 | (Schale) |
| 0,68 | 0,096 | 0,09 | 0.022 | 0,023 | (Durchschnittsprobe) |
| 0,71 | 0,166 | 0,15 | 0,034 | 0,019 | (oberes Blockende) |

Absonderung von Phosphor in Eisen. Nach H. Fay (Stahleisen 1902, 461) brach eine Welle von 6 cm Durchmesser nach einwöchentlichem Gebrauche und der Bruch verlief von der Bruchstelle aus spiralig längs derselben. Da das Material genau so behandelt worden war, wie die sonstigen Wellen, die die schärfsten Prüfungen ausgehalten hatten, wurde die Prüfung mikroskopisch und chemisch vorgenommen. Der ganze Querschnitt der Welle wurde geschliffen und die Untersuchung durch Aetzpoliren mit Süssholzextract vorgenommen, wobei sich schon dem unbewaffneten Auge eine deutliche Sonderung in drei Zonen zeigte. Die Mitte und der äussere Ring hatten das Aussehen gewöhnlichen ätzpolirten Eisens, der dazwischen liegende Ring war jedoch heller und glänzender. Der Bruch ging von der Aussenseite der Welle hinein und endete in diesem anders gearteten Theile. Die Analysen von Spänen der drei verschiedenen Zonen ergaben:

| | Mitte | Ring | Aussen |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 0,026 | 0,079 | 0,05 |
| Mangan . . . . . . | 0,24 | 0,32 | 0.30 |
| Phosphor . . . . . | 0,084 | 0.214 | 0,094 |

## Mangan, Nickel, Chrom.

Elektrolytische Herstellung von Ferromangan oder Mangan. Nach A. Simon (D. R. P. Nr. 131 414) sind die Oxyde des Mangans und des Eisens in geschmolzenem Fluorcalcium löslich. Diese Lösung kann mit oder ohne Zusatz von leichter schmelzbaren Fluoriden als Elektrolyt dienen und an der Kathode metallisches Eisen oder Mangan ausscheiden, wenn sie der Wirkung eines Gleichstromes ausgesetzt wird, dessen Spannung und Intensität derart gewählt sind, dass sie gleichzeitig die elektrolytische Zersetzung und die zum Schmelzen des Gemisches und zu dessen Erhaltung in einem Zustande genügender Flüssigkeit erforderliche Wärmewirkung liefern. — Wenn die Zusammensetzung der Elektrolyten so gewählt ist, dass sein Schmelzpunkt nicht wesentlich über dem des Mangans oder des Eisens liegt, je nachdem es sich um das eine oder das andere dieser Metalle handelt, und wenn ausserdem die Mischung ungefähr constant gehalten wird, indem in regelmässiger Weise Oxyd des darzustellenden Metalls zugesetzt wird, so wird die Bildung des flüssigen Metalls ununterbrochen erfolgen und die Temperatur genügend niedrig sein, um das Metall abstechen und dabei trotzdem seine Verflüchtigung und die dadurch verursachten Verluste vermeiden zu können. — Als besonders wichtig ist dabei hervorzuheben, dass das durch die reducirende Wirkung des Stromes

und des im Bade vorhandenen Kohlenstoffes erhaltene Silicium sich mit dem Fluor verbindet und ein gasförmiges Fluorid bildet, welches entweicht, so dass in dem Metall nur ganz geringe Mengen von Silicium zurückbleiben. Andererseits bildet sich durch Einwirkung des Fluors auf die Anode oder auf den im Bade vorhandenen Kohlenstoff direct Kohlenstofftetrafluorid. Dieses wirkt gleichzeitig auf den freien Phosphor oder auf die Phosphide und bildet z. B. nach der Gleichung

$$2\,P_2Mn_3 + 3\,Mn + 3\,CF_4 = 4\,PF_3 + 3\,Mn_3C$$

gasförmiges Phosphortrifluorid, welches entweicht. — In gleicher Weise zersetzt das Kohlenstofftetrafluorid die Kieselsäure oder Silicide und bildet z. B. nach der Gleichung

$$CF_4 + SiO_2 = CO_2 + SiF_4$$

Siliciumtetrafluorid, welches entweicht. — Endlich liefert das Phosphortrifluorid, so weit es nicht entweicht, in Gegenwart der Kieselsäure nach der Gleichung

$$4\,PF_3 + 3\,SiO_2 = 3\,SiF_4 + 6\,O + 4\,P$$

ebenfalls Siliciumtetrafluorid und Phosphor. Da diese Reactionen in dem der Anode benachbarten Theile des Ofens verlaufen, so kann sich der Phosphor leicht durch einfache Verflüchtigung entfernen, ohne sich wieder mit dem Mangan zu verbinden.

Den Schmelzpunkt von Mangan bestimmte W. C. Heräus (Z. Elektr. 1902, 185) zu 1245°. Bei 1210° beginnt Mangan im Stickstoffstrome zu verbrennen.

Zur Herstellung von Chromeisen im Martinofen wird nach C. F. Eckert (D. R. P. Nr. 127 864) die Reduction des durch ein stark saures Flussmittel aufgeschlossenen Chromerzes im Wesentlichen von der Ofensohle aus bewirkt, was man dadurch erreicht, dass statt des bisher benutzten basischen Dolomitfutters eine Auskleidung für den Herd angewendet wird, in welcher Graphit einen vorherrschenden Bestandtheil bildet. Obschon es bekannt ist, die Reduction oder Kohlung von Metallerzen vermittels einer aus Kohle bestehenden Auskleidung des Ofens zu bewirken, so lässt sich dieses Verfahren auf Chromerze wegen des verschiedenen Verhaltens des Eisenoxyds und des Chromoxyds gegenüber Reductionsmitteln nicht ohne Weiteres übertragen, da das Eisenoxyd sich zwar sehr leicht auf diese Weise reduciren lässt, das Chromoxyd aber der Einwirkung von Reductionsmitteln gegenüber sehr widerstandsfähig ist. Man würde daher durch blosse Kohlung von der Ofensohle aus höchstens das Eisenoxyd reduciren, aber eine Legirung mit dem Chrom nicht erhalten können. Diese Schwierigkeit wird nun dadurch umgangen, dass man das Chromerz zunächst mittels eines der bekannten stark sauren Flussmittel aufschliesst und es auf diese Weise reactionsfähig macht. Als ein solches Flussmittel wendet man bei vorliegendem Verfahren einen im Wesentlichen aus Quarz und Glas bestehenden Fluss an, welchem man noch etwas Holzkohlenpulver zusetzen

kann. Man ist auf diese Weise im Stande, das ganze Verfahren der Darstellung von Chromeisen in einem einzigen Arbeitsgang und unabhängig von der Natur der Erze durchzuführen. — Als Einsatz benutzt man etwa folgende Mischung:

470 k Chromerz,
137 „ Holzkohle,
196 „ Quarz,
84 „ Kalk,
104 „ Glas,
9 „ Thon.

Dieser Einsatz kommt in einen mit Regenerativfeuerung versehenen, den jeweiligen Verhältnissen angepassten Martinofen, dessen Herd mit einem Futter folgender Zusammensetzung ausgekleidet ist: 40,32 Proc. Graphit, 40,32 Proc. Koks und 19,36 Proc. Thon. Diese Bestandtheile müssen selbstverständlich fein gemahlen und innig gemischt zur Verwendung gelangen.

Ueber die Metallurgie des Nickels macht E. F. Dürre (Chem. Zft. 1902, 137) Bemerkungen. — Die Elektrometallurgische Gesellschaft in Papenburg gewinnt jetzt täglich 800 k Nickel elektrolytisch (Z. Elektr. 1902, 243).

Zur trockenen Sulfatisirung von Nickel und Kupfer in Erzen werden nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 130 298) die schwefelhaltigen Erze so geröstet, dass sie im Wesentlichen Oxyde enthalten, während silicatische und carbonatische Erze keiner Vorbereitung bedürfen. Das gepulverte Erz wird alsdann auf eine bestimmte, durch Versuche ermittelte Temperatur erhitzt und ein vorgewärmtes, gegebenenfalls vorher getrocknetes Gemisch von Schwefligsäure und Luft, von bestimmter Zusammensetzung, über dasselbe geleitet, wobei das Erz in Bewegung gesetzt wird, so dass alle Theile desselben in genügende Berührung mit dem Gasstrom kommen und der Zutritt von kalter Luft verhindert wird. Ferner ist es zweckmässig, die Sulfatisirung zeitweilig zu unterbrechen und das Erz mit Wasser auszulaugen; die bereits sulfatisirten Theile werden dadurch entfernt, während die noch nicht sulfatisirten Theile nachher von dem Gasstrom leichter und kräftiger angegriffen werden. — Sind, ausser Eisen, mehrere Metalle in dem Erz enthalten, so erfolgt die Sulfatisirung stufenweise bei verschiedenen Temperaturen. — Wenn die Verhältnisse richtig gewählt sind, so wird das Eisen nicht oder wenig sulfatisirt, während die übrigen Metalle ganz oder beinahe ganz sulfatisirt werden. Durch Auslaugen mit Wasser erhält man alsdann die Sulfatlaugen der übrigen Metalle, während das Eisen ganz oder beinahe ganz im Erz bleibt. — Der Gasstrom wird, nachdem er das Erz verlassen und sich in Schwefelsäureanhydrid verwandelt hat, in Wasser geleitet, so dass sich verdünnte Schwefelsäure bildet, oder ohne Zufügung von Wasser als Anhydrid aufgefangen. Die Temperatur, bis zu welcher das Erz erwärmt wird, hängt im Allgemeinen von den Eigenschaften des Erzes ab; die Tempe-

raturen fallen jedoch meist in den Bereich zwischen 500° und 1000°. — Wenn das Erz, ausser Eisen, nur ein auszulaugendes Metall enthält, so wird die Sulfatisirung bei derjenigen Temperatur vorgenommen, bei welcher das auszulaugende Metall sich rasch sulfatisirt, ohne dass auch Eisen sich sulfatisirt. Wenn das Erz, ausser Eisen, zwei oder mehr auszulaugende Metalle enthält, so wird zunächst die Temperatur so gewählt, dass dieselbe unter der Zersetzungstemperatur eines Metallsulfates, aber über den Zersetzungstemperaturen der übrigen Metallsulfate liegt; es sulfatisirt sich also nur jenes eine Metall und kann dasselbe durch Auslaugung entfernt werden. In derselben Weise wird die zweite Sulfatisirung bei einer Temperatur vorgenommen, bei welcher nur eines der übrig gebliebenen Metalle sich sulfatisirt und auslaugen lässt und so fort. Auf diese Weise lassen sich im Wesentlichen alle Metalle einzeln sulfatisiren und auslaugen, ohne dass Eisen wegen der niedrigen Zersetzungstemperatur seines Sulfats erheblich angegriffen wird. Ist ein erheblicher Theil der zu gewinnenden Metalle nicht sulfatisirt im Erz zurückgeblieben, so wird das Erz mit der bei dem Verfahren gebildeten verdünnten Schwefelsäure behandelt. Ob die Luft zu trocknen ist oder nicht, müssen Versuche entscheiden; im Gegensatz zu dem oben angezogenen Verfahren der Herstellung von Schwefelsäureanhydrid scheint die Trocknung in manchen Fällen nicht nothwendig zu sein. — Wenn die in den Sulfaten enthaltene Schwefelsäure auf irgend eine Weise wieder gewonnen wird, so kann bei nicht pyritischen Erzen im Wesentlichen dieselbe Schwefelsäure oder schweflige Säure immer wieder verwendet werden; bei pyritischen Erzen bildet sich ebenfalls im Wesentlichen ein Kreislauf einer bestimmten Menge Schwefel, während, abgesehen von dieser constanten Menge, der Schwefel des Erzes als Schwefelsäureanhydrid oder wässerige Schwefelsäure gewonnen wird. — Pyritisches Eisenkupfererz z. B. wird oxydirend so weit geröstet, dass das Kupfer im Wesentlichen in Sulfat und Oxyd übergeht. Das Sulfat wird ausgelaugt und der Rückstand der trockenen Sulfatisirung unterworfen. Nach dem Auslaugen hat man beinahe alles Kupfer als Sulfat erhalten, während der Rückstand beinahe nur Eisenoxyd enthält. Das Rösten und Sulfatisiren kann auch unter Umständen in einem einzigen Arbeitsgang vereinigt werden. Aehnlich sind auch Erze zu behandeln, welche, ausser Eisen, Kupfer als Malachit oder Silicat enthalten. — Pyritisches Eisen-Kupfer-Nickelerz wird ebenso behandelt wie das vorstehende, jedoch bei zwei verschiedenen Temperaturen; zunächst bei einer höheren, um nur Nickel, dann bei einer niedrigeren, um nur Kupfer zu sulfatisiren. Die nach der ersten Sulfatisirung erhaltene Lauge enthält daher beinahe nur Nickel, die nach der zweiten Sulfatisirung erhaltene Lauge beinahe nur Kupfer. — Die Behandlung von silicatischem Eisen-Magnesium-Nickelerz ist im Wesentlichen dieselbe wie bei dem vorstehenden Beispiel, jedoch mit dem Unterschied, dass bei der ersten Sulfatisirung, bei der höheren Temperatur, beinahe nur Magnesium, bei

der zweiten Sulfatisirung, bei niedrigerer Temperatur, beinahe nur Nickel sulfatisirt wird. Man erhält also im Wesentlichen getrennte Laugen für diese beiden Metalle.

## Kupfer.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Kupfer aus unreinen Sulfatlösungen werden nach C. J. Tossizza (D. R. P. Nr. 128 486) unlösliche Anoden verwendet, die sich in Berührung mit Schwefligsäure befinden, um die depolarisirende Wirkung der schwefligen Säure auszunutzen. Man verwendet Anoden aus Kohle und kann dann die schweflige Säure ausserhalb oder innerhalb der Anode, wenn letztere hohl gestaltet ist, anordnen, sei es im flüssigen, sei es im gasförmigen Zustande. Das Verfahren geht auf kaltem Wege vor sich, um zu vermeiden, dass der Niederschlag durch die Wirkung von heisser schwefliger Säure angegriffen wird. Durch die Umwandlung von schwefliger Säure in Schwefelsäure wird an der Kathode eine elektromotorische Kraft erzeugt, welche die nothwendige Voltzahl bis auf 0,2 Volt herabmindern kann. Auf diese Weise ist man in der Lage, einen Niederschlag elektrolytisch reinen Kupfers unmittelbar aus einer unreinen Lösung zu erzielen bei Einhaltung einer Voltzahl von 0,6 Volt.

Verarbeitung von Kupfer durch Elektrolyse. Nach Torres y Quevedo (D. R. P. Nr. 137 259) soll als Anode gepulvertes Cementkupfer verwendet werden. Der hierdurch erzielte Vortheil soll in einer Ersparniss an Arbeit bestehen, indem im Verhältniss zu früher nur eine ganz minimale Menge Sauerstoff verloren gehen soll.

Elektrolytische Metallgewinnung aus Erzen. Nach H. A. Frasch (D. R. P. Nr. 131 415) wird der Metallgehalt des als Anode dienenden Erzes durch Zersetzung einer als Elektrolyt dienenden Salzlösung in eine metallische Chloridlösung übergeführt, welche, nachdem sie durch ein- oder mehrmaliges Durchlaufen der Anodenräume einer Reihe von Bädern genügend concentrirt ist, in die Kathodenräume derselben Bäderreihe gehoben wird. In dem alkalischen Elektrolyt derselben scheidet zuerst das am wenigsten elektrisch positive Metall aus, in den nachfolgenden Bädern fallen die übrigen Metalle im Verhältniss ihrer mehr oder weniger ausgeprägten positiv elektrischen Eigenschaften der Reihe nach, wodurch in dem durch eine neutrale Schicht vom Elektrolyt des Kathodenraumes getrennten Anodenelektrolyt so viel neues Metallsalz gebildet wird, wie in dem zugehörigen Kathodenelektrolyt als reines Metall ausscheidet und somit eine ununterbrochene Ergänzung des Anodenelektrolytes erzielt wird. — Der Zweck des Verfahrens ist, die Metallgewinnung aus Kupfer- und Nickelerzen derart zu gestalten, dass die zur Verwendung gelangenden Elektrolyten nicht nur unabhängig von einander hergestellt werden, sondern auch eine von einander ganz verschiedene Zusammenstellung haben können. Die Vorrichtung besteht aus einer Reihe stufenweise hinter einander

angeordneter Bäder *2*, *3*, *4*, *5* und *6* (Fig. 74 u. 75). Bei dem ersten Bad *2* sind die Behälter *14* und *18* angeordnet, von welchen der Behälter *14* Salzwasser enthält, welches durch das Rohr *13* in den Anodenraum des Bades *2* übergeführt wird. In dem Anodenraum des Bades *2*, sowie in

Fig. 74.

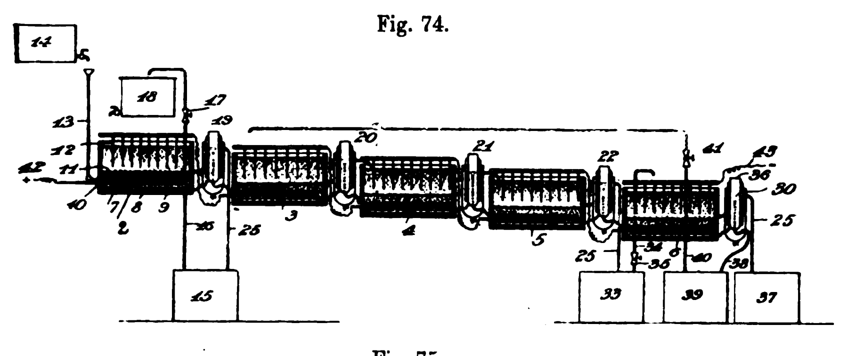
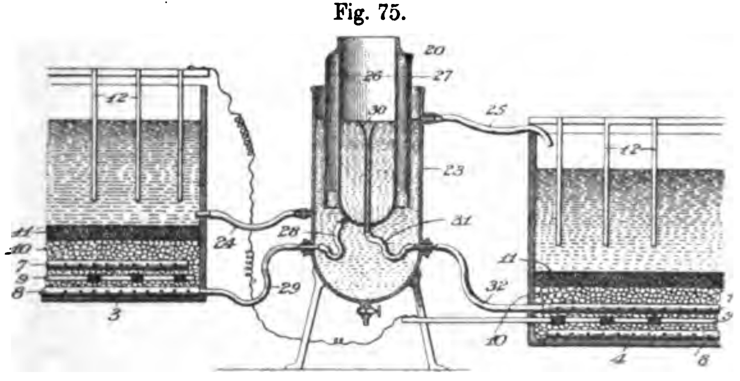


Fig. 75.



allen übrigen Bädern, ist über dem Boden derselben ein gelochtes Zuleitungsrohr *7*, ein Auslassrohr *8* und ein elektrischer Leiter *9* angeordnet, der von einer Anode aus zerkleinertem Erz umgeben ist. Der Obertheil des Bades bildet den Kathodenraum, in welchem die Kathodenplatten *12* aufgehängt sind. Beide Abtheilungen eines jeden Bades sind durch eine Zwischenwand aus einem feinkörnigen, neutralen Stoff, z. B. Sand, von einander geschieden. Zwischen je zwei Bädern ist einer der selbstthätigen Regler *19*, *20*, *21* und *22* eingeschaltet, welcher den Ueberlauf beider Elektrolyten auf Grund ihrer spec. Schwere und die Höhe der Flüssigkeit in den Bädern regelt. Zur Erläuterung der Wirkungsweise der Regler diene die Beschreibung des Reglers *20* zwischen den Bädern *3* und *4*. Die Alkalilösung des Kathodenraumes des Bades *3* tritt durch Schlauch *24* in den äusseren Behälter *23* und aus diesem durch den Schlauch *25* in den Kathodenraum des nächstfolgenden Bades, während die metallische Chloridlösung des Anodenraumes *3* durch die

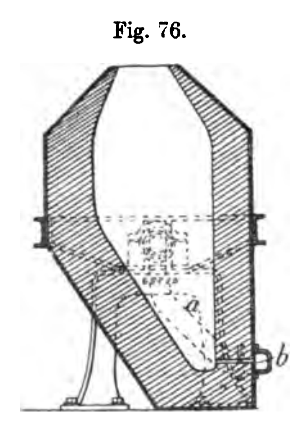
Schläuche *28* und *29* in den Schwimmer *26* eintritt und aus diesem durch das Ueberlaufrohr *30* und die Schläuche *31* und *32* in den Anodenraum des nächstfolgenden Bades *4* tritt. — Soll die Bäderreihe in Thätigkeit gesetzt werden, so füllt man die Anodenräume sämmtlicher Bäder mit einer Salzlösung und die Kathodenräume mit einer Metallchloridlösung. Wird hierauf der Stromkreis, in welchem sich diese Bäder befinden, geschlossen, so entwickelt sich in den Anodenräumen bald eine genügende Chloridlösung, welche die Beschickung der Kathodenräume mit nicht in der Bäderreihe erzeugter Chloridlösung überflüssig macht. — Anstatt die Kathodenräume der Bäder mit einer Chloridlösung zu versehen, welche nicht in der Bäderreihe erzeugt wurde, kann man z. B. das Bad *2* allein in den Stromkreis einschalten und in dem Anodenraum die gewünschte Chloridlösung herstellen, welche zur Füllung der Kathodenräume der anderen Bäder nöthig ist, während welcher Zeit sich in der Kathodenabtheilung des Bades *2* Aetznatron bildet. Hat man die nöthige Menge von Chloridlösung zur Füllung der Kathodenräume der Bäder *3*, *4*, *5* und *6* erzeugt, so schaltet man auch diese Bäder in den Stromkreis ein und alle Theile nehmen alsdann die in der Fig. 74 angedeutete Lage ein. — In dem Maasse, wie die Sättigung der Alkalilösung im oberen Theil des Bades *3* zunimmt, hebt sich auch der Schwimmer *26* und gleicht den Ueberlauf entsprechend der Differenz der spec. Gewichte, welche zwischen der Chloridlösung und der Alkalilösung herrscht, aus. Wenn die Chloridlösung schwerer wird, sinkt der Schwimmer und gleicht den Ausfluss der Chloridlösung auf Grund des spec. Gewichtes der im Schwimmer *26* enthaltenen Chloridlösung aus. Durch die Einstellung der Spiegel der Chlorid- und der Alkalilösungsüberläufe wird ein vollkommener und ununterbrochener Kreislauf der zwei Flüssigkeitsmengen verschiedenen spec. Gewichtes durch ein und denselben Behälter ermöglicht, ohne dass eine Vermischung eintritt. — Der Ueberlauf *25* aus dem Kathodenflüssigkeitsraum des vorletzten Reglers *22* fliesst in den Behälter *33* ab, aus welchem er in das Bad *6* durch das Rohr *34* mit Hilfe einer Hebevorrichtung *35* geleitet wird. Der Ueberlauf aus dem Kathodenflüssigkeitsraum des Reglers *36* des letzten Bades *6* führt in den Behälter *37*; der Ueberlauf *30* des Schwimmers steht durch das Rohr *38* mit dem Behälter *39* in Verbindung, aus welchem die Flüssigkeit durch das Rohr *40* mittels einer Hebevorrichtung *41* in das Bad *3* oder in ein beliebiges anderes Bad zurückgeführt wird. — Der elektrische Strom wird den einzelnen Bädern durch Verbindung des positiven Poles der Stromquelle mit dem elektrischen Leiter *9* des Bades *2* zugeführt, geht über die Kathodenplatten *12* desselben Bades nach der Anode des folgenden Bades und so fort, bis er von der Kathode des Bades *6* durch den Leitungsdraht *43* zur Stromquelle zurückkehrt. — Der Behälter *14* enthält Salzwasser von etwa 20° B. und versieht das Bad *2* mit Salzwasser, bis dieses durch den Regler *19* und das Ausflussrohr *25* in den Behälter *15* übertritt. Man schaltet dann den elektrischen Strom ein, worauf sich in der Anoden-

masse Chlor entwickelt, während sich an den Kathoden Aetznatron bildet. Hiernach lässt man eine entsprechende Menge Salzwasser aus dem Behälter *18* in den Kathodenraum des Bades *2* fliessen und darin kreisen, indem man die Hebevorrichtung *17* arbeiten lässt. Während dieser Zeit bildet sich in dem Anodenraum eine Chloridlösung, welche das Bad *2* durch den Schlauch *29* verlässt und durch den Schlauch *32* zur Anode des Bades *3* gelangt u. s. f. durch die Regler *20*, *21* und *22* und durch die Anodenräume der Bäder *4*, *5* und *6* bis in den Behälter *39*. Die Hebevorrichtung *41* führt die Metallchloridlösung, welche vorher angesäuert wurde, aus dem Behälter *39* durch das Rohr *40* in den Kathodenraum des Bades *3* über. Die Bäder *3*, *4*, *5* und *6* wurden inzwischen entweder mit Salzwasser oder mit einer Metallsalzlösung früherer Verfahren gefüllt. Der elektrische Strom wird jetzt zwischen den Polen *42* und *43* geschlossen, so dass sich die ganze Reihe der Bäder in einem Stromkreis befindet, und das am wenigsten positive Metall der Lösung, die vom Behälter *39* kommt, auf der Kathode des Bades *3* niedergeschlagen wird. Die Zufuhr des Kathodenelektrolytes von dem Behälter *39* ist so geregelt, dass dem Elektrolyt des erwähnten Bades *3* alles Metall dieser Art, in diesem Falle Silber, entzogen wird. Aus dem Kathodenraum des Bades *3* fliesst der Elektrolyt durch den Regler *30* in den Kathodenraum des Bades *4*. Hier wird das nächst positive Metall, im vorliegenden Fall Kupfer, niedergeschlagen und der Elektrolyt fliesst wieder durch den Regler *21* in das Bad *5* oder in so viel andere Bäder ab, wie nöthig sind, um alles Kupfer zu entfernen, worauf man den Elektrolyt durch den Regler *22* in den Behälter *33* abfliessen lässt, wo er mit Oxydationsmitteln und kohlensaurem Kalk behandelt wird, um das darin enthaltene Eisen zu entfernen. Nach der Entfernung des Eisens wird der Elektrolyt mittels der Vorrichtung *35* durch das Rohr *34* in den Kathodenraum des Bades *6* übergeführt, in welchem das Nickel auf der Kathode niedergeschlagen wird. Aus diesem Bade tritt der Elektrolyt in den Kathodenraum so vieler Bäder, wie zur vollständigen Ausscheidung des Nickels nothwendig sind, und tritt endlich durch den Regler *36* des letzten Bades der Reihe in den Behälter *37* über, aus welchem der jetzt von allen Metallen befreite Elektrolyt dem Behälter *14* oder den Anoden der ganzen Bäderreihe zugeführt werden kann. Sollte der Elektrolyt noch nach der Entfernung des Kupfers, Eisens oder Nickels genügend Kobalt oder andere Metalle enthalten, die noch positiver sind wie Nickel, so können dieselben in ähnlicher Weise entfernt werden wie das Kupfer und Nickel, in einer weiteren Anzahl von Bädern, auch können mehrere Bäder wie Bad *2* zur Chloridbildung vorgesehen werden.

Röstofen mit drehbarem Herd der Societa di Pertusola (D. R. P. Nr. 135 575) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Herd mittels eines hydraulischen Kolbens in seiner Höhenlage verstellbar angeordnet ist, zu dem Zwecke, die Temperatur des Röstgutes regeln zu können.

Zum ununterbrochenen Schmelzen und Anreichern von sulfidischen Erzen empfiehlt E. Knudsen (D. R. P. Nr. 132 140) einen Ofen mit sich keilförmig verjüngendem Bodentheil *a* (Fig. 76), längs dessen unterer Kante die Düsen *b* angeordnet sind. Wegen dieser Form des Ofenuntertheiles wird schon bei der Ansammlung einer ganz kleinen Menge von geschmolzenem Erz die Gebläseluft durch dieses Erz hindurchstreichen und hierdurch wird erreicht, dass sogleich eine starke Oxydation eintritt, welche eine Erhitzung des oberhalb befindlichen Erzes bewirkt. Dadurch, dass der Ofen noch mit einem Futter ausgekleidet ist, wird so viel Wärme aufgespeichert, dass der Ofen völlig entleert werden kann, ohne dass bei jeder neuen Beschickung ein Zusatz von Kohle oder dgl. erforderlich ist, so dass ein ununterbrochenes Arbeiten ausführbar ist.

Fig. 76.




Nach den ferneren Angaben desselben (D. R. P. Nr. 135 908) beheizt man einen (vorzugsweise in Form eines Converters ausgebildeten) Ofen, bis dessen ganzes Futter hellgelb oder weissglühend geworden ist, und darauf eine kleine Menge Koks (25 bis 30 k, für schwierig zündbare Erze etwas mehr) unmittelbar vor den Düsen hineinfüllt. Wenn dieser Koks rothglühend geworden ist, wird der Ofen mit Erz gefüllt und aus der Gebläsemaschine Luft unter einem Druck von 0,15 bis 0,25 k/qc eingeblasen. Das Erz ist in so weit zerkleinertem Zustand zu verwenden, dass die gröbsten Erzstücke Walnüsse oder Hühnereier an Grösse nicht übertreffen. Die Luftzufuhr wird so lange fortgesetzt, bis die an der Ofenkrone erscheinende Flamme erkennen lässt, dass die Schmelzung begonnen hat. Wenn das Erz zum grössten Theil geschmolzen ist, was meistens schon nach 15 bis 20 Minuten erfolgt, wird der Winddruck bis auf 0,4 k oder darüber gesteigert. Damit wird nun so lange fortgefahren, bis die aus der Krone des Ofens emporsteigende Flamme erkennen lässt, dass der Concentrationsprocess hinreichend fortgeschritten ist. Mit einem Kupferstein von etwa 65 Proc. Kupfergehalt ergibt sich eine himmelblaue Flamme, während ein 74proc. Kupferstein eine blaufarbige Flamme von grünlichem Schein und niedrigere Kupfergehalte eine hellere, mehr ins Gelbliche fallende Flamme liefern. Ist die Operation beendet und der Ofen von seinem Inhalt entleert worden, so ist dessen Futter hellglühend, zum Theil sogar weissglühend, und es genügt, denselben einfach von Neuem zu beschicken, um eine neue Schmelzung in der oben bezeichneten Weise bewirken zu können.

Verfahren zur Behandlung von Kupferstein und Schwarzkupfer von H. G. C. Thofehrn (D. R. P. Nr. 137 892) ist dadurch gekennzeichnet, dass ein oxydirendes Gemisch von Luft und

überhitztem Wasserdampf, welches als Flussmittel Kieselsäure in fein vertheiltem Zustande mit sich führt, unter der oder auf die Oberfläche der geschmolzenen Masse eingeblasen wird, zum Zweck, eine schnelle und vollständige lokale Verschlackung unter Vermeidung der Wirkung auf die Ofenwandung zu sichern. Der Flammofen, in welchem die Behandlung vor sich geht, ist mit beweglichen Düsen versehen oder so angeordnet, dass man durch Neigung des Ofens selbst oder der Düsen den Strom des Oxydations- und Flussmittelgemisches (Luft, überhitzten Dampf und Kieselsäure) entweder in die geschmolzene Masse oder auf die Oberfläche des Bades leiten kann. Die geschmolzene Masse wird behandelt, indem man in den Ofen, zunächst unter der Oberfläche des Bades, d. h. in die Masse selbst, das Gemisch von Luft und überhitztem Dampf einbläst, welches die das Flussmittel bildende Kieselsäure mit sich führt. — Angeblich zersetzt sich der überhitzte Dampf in Berührung mit dem Bade in Sauerstoff und Wasserstoff; dieser Sauerstoff tritt zur eingeblasenen Luft, um eine energische Oxydation zu bewirken, während der Wasserstoff in Gegenwart des Ueberschusses von Sauerstoff, welcher von dem Dampfe und der Luft stammt, zum grössten Theil nur als Brennstoff wirkt (? F.). Durch die energische oxydirende Wirkung mit dem Eisen werden Eisenoxyde erzeugt, die sich in Gegenwart des eingeblasenen Flussmittels sogleich in Silicate oder Schlacken umwandeln. Dasselbe würde bei Nickel, Kobalt, Zink, Blei, Wismuth u. s. w. der Fall sein, wenn sich diese Metalle in der zu behandelnden Masse befänden, wie es zuweilen vorkommt. Ist nur noch sehr wenig Eisen in dem Bade, so hört man auf, in die geschmolzene Masse einzublasen und bläst auf die Oberfläche des Bades. Diese Art des Einblasens auf die Oberfläche bei dem zweiten Theile der Behandlung ist sehr nützlich, weil sie gestattet, die Oberfläche des Bades blosszulegen, was durch Erweiterung des Oxydationsfeldes die Oxydation der letzten Spuren von Eisen erleichtert. Ueberdies werden durch dieses Einblasen auf die Oberfläche des Bades die Schlacken gegen das Abflussloch gedrängt, welches man in einer hinreichend grossen Entfernung anordnet, damit die Schlacken bei diesem Durchgange Zeit haben, die Metall- oder Steintheilchen fallen zu lassen, welche darin eingeschlossen sein können.

Verfahren zum Auslaugen von Erzen von E. Boyer (D. R. P. Nr. 137331) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Erze der Einwirkung der Lösungsflüssigkeit in Diffuseuren unterworfen werden. Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, dass die auf mechanischem Wege möglichst fein gepulverten Erze in den Diffuseuren mit einer Flüssigkeit behandelt werden, welche die mineralischen Stoffe, nicht jedoch die Gangart auflösen, wobei während des eigentlichen Lösungsvorganges je nach Umständen auch Wärme zugeführt werden kann. Die auf diese Weise erhaltene Lösung wird zwecks Gewinnung der mineralischen Bestandtheile in bekannter Weise weiter verarbeitet.

Behandeln von Schwefelerzen. Nach J. Swinburne (D. R. P. Nr. 126832) werden die erhitzten Erze bei Luftabschluss mit

Chlorschwefelverbindungen behandelt. Die Ausführung dieses Verfahrens kann sich sowohl auf Erze allein beziehen, welche durch geeignete mechanische Hilfsmittel in ununterbrochener Bewegung erhalten werden, um ein Krustenbilden derselben oder Backen zu vermeiden, oder aber auf Erze, welche zu demselben Zwecke in einem aus geeigneten Chloriden bestehenden Bade erhitzt werden können. Um ein gleichmässiges Erhitzen der Erze zu bewerkstelligen, ist es in der Praxis angezeigt, das Entwickelungsgefäss (Tiegel oder dgl.) in einem Bleibade zu erhitzen. Die Temperatur liegt oberhalb 600°. Der so erhaltene Schwefel kann für gewerbliche Zwecke ohne Weiteres verwendet werden. Die gebildeten Metallchloride können dann, falls Edelmetalle oder gute Metalle vorhanden sind, durch Elektrolyse auf solche behandelt werden, oder andererseits durch die gleiche Arbeitsweise zur Wiedergewinnung des Chlors dienen. (Vgl. J. 1901, 248.)

Verfahren zum Trennen der bei dem Auslaugen von Erzen mit Salzsäure erhaltenen Chloride von Kupfer, Blei, Eisen, Zink, Nickel u. s. w. durch Abkühlung von H. A. Cohu und E. Geisenberger (D. R. P. Nr. 128 918) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Lauge unter stufenweiser Steigerung der Abkühlung mehrmals nach einander ausfrieren lässt, um eine fractionirte Ausscheidung der verschiedenen Stoffe zu bewirken, wobei das Kupfer gegebenenfalls mit dem in dem Verfahren gewonnenen Schwefelwasserstoff gefällt werden kann. — Das aus den Zerkleinerungsvorrichtungen kommende Erz wird in besondere Bottiche vertheilt, um darin mittels wässeriger Salzsäure gelöst zu werden. Diese Bottiche werden schwach erwärmt, und das Erz wird darin von Zeit zu Zeit umgerührt, um die Lösung zu erleichtern. Es bilden sich Eisen-, Kupfer-, Nickel-, Kobaltchlorür bez. -chlorid u. s. w. — Das Erz kann man vor seiner Behandlung mit Säure mit Natron, Kali oder anderen geeigneten Körpern erhitzen, um seine Lösung zu erleichtern. Man kann dieselbe Behandlung gleichfalls auf die unlöslichen Rückstände anwenden, um daraus alles Werthvolle auszuziehen. — Während der Bildung der Chlorsalze, d. h. während der Einwirkung der Säure entsteht eine reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff, welcher in geeigneten Gefässen aufgefangen werden kann, um nach Maassgabe seiner Bildung Verwendung zu finden. — In gewissen Fällen kann man die Chlormetalle sublimiren; es werden dann die in Lösung befindlichen Chlormetalle eingedampft, getrocknet, in Schmelztiegel gebracht und bis zur Sublimation erhitzt. Bei dunkler Rothglut sublimirt zunächst das Nickelchlorid in Form eines gelben krystallinischen Pulvers. Alsdann sublimiren die anderen Chlorsalze. Hierbei kann man schon eine erste Scheidung bewirken, welche hauptsächlich fast reines Nickel gibt. Indem man die Temperatur nicht höher treibt, als es unbedingt nothwendig ist, tritt während des Sublimirens nur geringe Oxydation ein. Wenn diese erste Sublimation aufhört, erhöht man etwas die Temperatur, so dass eine zweite, darauf eine dritte und schliesslich eine vierte Sublimation immer unter denselben Be-

dingungen erzeugt wird. Das sublimirte Chlorsalz wird in mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser gelöst und diese Lösung auf geeignete Stärke gebracht. — Die Lösung der sublimirten bez. nicht sublimirten Chlorsalze wird in ein Kühlgefäss gebracht, bis ein erstes Gefrieren eintritt. Dieses Erstarren gibt eine erste Krystallpaste, ein zweites Gefrieren gibt eine zweite Ausscheidung, ein drittes, viertes und endlich fünftes Gefrieren gibt eine dritte., vierte und fünfte gefrorene Paste. Diese verschiedenen Ausfrierungen werden bei 26 bis 30° unter 0° ausgeführt. Jede dieser körnigen Ausscheidungen wird entfernt und so gut als möglich getrocknet und darauf derart zum Schmelzen gebracht, dass ihre Schmelzwärme zum Abkühlen eines Theiles der Flüssigkeiten vor ihrer Einführung in das Kühlgefäss dient.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 129 900) kann man auch mit Schwefelsäure hergestellte Lösungen so behandeln.

Herstellung von Metallsulfaten und Metallsulfiden. Kupferstein, Nickelstein u. dgl. werden nach O. Meurer (D. R. P. Nr. 135 182) in Gegenwart von Eisenbisulfid unter Luftabschluss mit Polysulfiden der Alkalien oder Alkalimonosulfid oder Alkalisulfat und Kohle erhitzt, dann an der Luft zerfallen gelassen und darauf der Selbstoxydation, zweckmässig unter Erwärmung, unterworfen, worauf die gebildeten Metallsulfate in bekannter Weise ausgezogen werden, während das Eisenoxyd im Rückstande ungelöst bleibt. (Vgl. J. 1901, 525.)

Verfahren zur Ueberführung von Metallsulfiden in Sulfate durch Behandeln der in einer Flüssigkeit aufgeschlämmten, zerkleinerten Erze oder dgl. mit Ozon oder ozonisirter Luft von A. Germot und H. Flevet (D. R. P. Nr. 137 160) ist dadurch gekennzeichnet, dass das zu behandelnde Gut in angesäuertem Wasser oder einer inerten Flüssigkeit, welche Ozon zu lösen vermag, z. B. Terpentinöl, aufgeschlämmt wird, zum Zwecke, die Reaction zu erleichtern. Zur Ausführung des Verfahrens eignet sich besonders schweflige Säure, Schwefel-, Salz-, Salpetersäure u. s. w., oder ein solcher Stoff, welcher fähig ist, das Bad anzusäuern oder ihm durch Zersetzung die Menge der erforderlichen Säure zuzuführen. Behandelt man in der Weise einfache oder zusammengesetzte zerkleinerte Schwefelerze des Bleies, Zinkes, Zinns und Antimons, so erleichtert die angewendete Säure nur die Reaction. Dagegen tritt bei Behandlung von z. B. Kupferstein, in welchem nicht genügend Schwefel vorhanden ist, um alles Metall in Sulfat überzuführen, mit mit Schwefelsänre angesäuertem Wasser die Schwefelsäure mit in Reaction und liefert den gewünschten Zuschuss von Schwefel. Die Temperatur, bei welcher die Reaction stattfindet, ist gemäss der Natur der zu behandelnden Stoffe sehr verschieden. Sie muss jedoch genügend hoch sein, damit das Ozon einwirken kann, und genügend niedrig, damit es nicht verändert wird. Die Grenzen, zwischen denen man arbeiten kann, betragen 15 bis 150°.

Röstverfahren zur Abscheidung von Metallen aus Erzen in Form flüchtiger Haloide oder Oxyhaloide unter gleichzeitiger Bildung von Sulfaten aus den zugeschlagenen Alkalimetallhaloiden oder dergl. von E. C. Pohlé (D. R. P. Nr. 135 057) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Schwefelgehalt des Röstgutes (durch Zuschlag von Schwefel oder theilweises Entfernen desselben aus dem Erz durch Vorröstung) auf das zur Bildung der Metallhaloide und der Sulfate erforderliche Maass gebracht wird. — Das Erz, das Salz und der Schwefel oder das Sulfid (im Falle nicht hinreichend Schwefel selbst im Erze vorhanden ist) werden auf eine derartige Korngrösse zerkleinert, dass sie durch ein Sieb von einer Maschenweite von etwa 18 oder mehr Maschen auf 25 mm Länge gehen können. Das zerkleinerte Rohgut wird nun gründlich gemischt und hierauf unter beständigem Umrühren einer oxydirenden Röstung bei einer Temperatur von 900 bis 1200° unterzogen, bis alle Dämpfe übergegangen sind. Die Mischung wird sogleich auf die untere Temperaturgrenze und dann erst nach und nach auf die höheren Temperaturstufen erhitzt, wie dies ohnehin in bekannter Weise bereits bei Röst- oder Entschwefelungsverfahren geübt wird. — Es muss die Mischung während des Röstens beständig gerührt werden, um ein Schmelzen oder Sintern zu verhüten, weil hierdurch eine vollständige Verflüchtigung verhindert werden würde. Sobald keine Dämpfe mehr aus der Mischung im Röstofen nach den Niederschlagkammern übergehen, wird das Röstgut, das seines Gehaltes an werthvollen Metallen beraubt worden ist, aus dem Röstofen entfernt.

Verfahren zur Abscheidung des Schwefels aus Schwefelerzen in freiem Zustande von J. G. Whitlock (D. R. P. Nr. 127 565) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Erz in einer aus indifferenten Gasen gebildeten Atmosphäre unter Einleiten einer geringen Menge von Sauerstoff, welche nur zur Oxydation des im Erze enthaltenen Metalles dient, einer Destillation unterworfen wird.

Zur Verhüttung der Kupfererze in Santa Fé (Mexiko) werden dieselben nach H. F. Collins (Eng. Min. 74, 645) mit 10 Proc. Kalk und 2 Proc. Holzasche vermischt, brikettirt und dann verschmolzen.

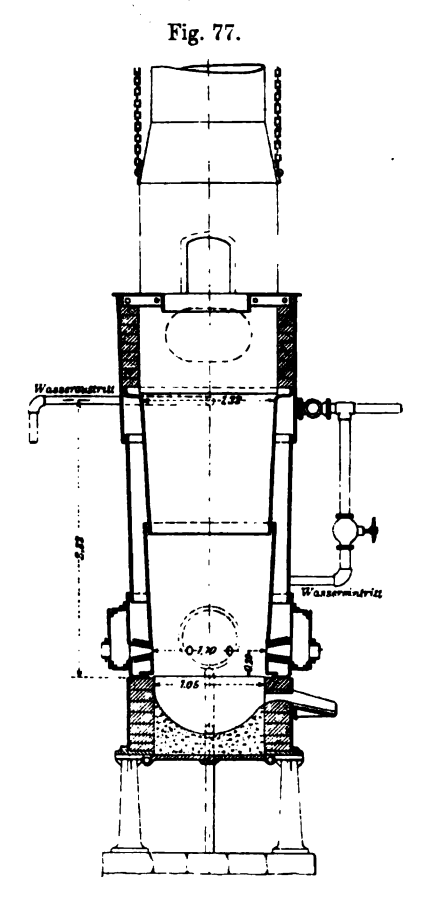
Die Verhüttung der Kupfererze des Mount Lyell auf Tasmania geschieht nach H. Daly (Berghzg. 1902, 281) durch Pyritschmelzen und Bessemern; die dortigen Erfolge sind wesentlich auf die reinen Rohstoffe zurückzuführen.

Die amerikanischen Kupfer-Schachtöfen bespricht Peters (Berghzg. 1902, 429).

Kupfergewinnung in Skandinavien. Einem ausführlichen Reisebericht von K. Glinz (Berghzg. 1902, 30) seien folgende Angaben entnommen. In Röros und Sulitelma werden die Erze geröstet und im Schachtofen auf Kupferstein verschmolzen. Dieser wird in einen Converter abgestochen und in einer Operation auf Rohkupfer verblasen. Der Unterschied zwischen beiden Hütten besteht darin, dass in Röros das Rohkupfer in Flammöfen raffinirt wird, während in Sulitelma die

Reinigung ohne Umschmelzen stattfindet, durch Polen im Converter, unmittelbar nach dem Blasen. — Alle norwegischen Erze sind ziemlich frei von schädlichen Beimengungen, aber auch arm an Edelmetallen, welche beim Bessemern zum grossen Theil verflüchtigt werden würden und oft ein Hinderniss für die Anwendung des Processes sind. Die Durchschnittsanalyse der Schmelzerze im Jahre 1899 wies bei den beiden reichsten Gruben zu Sulitelma, nämlich: Giken und Ny-Sulitelma, auf: 7,26 Proc. Kupfer, 34 Proc. Schwefel, 22 Proc. Gangart, 2,5 Proc. Zinn, Spur Nickel und Antimon und 600 g Silber für 1 t Kupfer; Arsenkies war vorher abgeschieden. Bei den vorhandenen Wasserkräften ist aber der zum Betriebe der Bessemerei erforderliche Kraftaufwand leicht beschafft, während der Aufwand an Brennmaterial nur ganz gering zu sein braucht. Immerhin ist auch der Koks nicht theuer, da er für die Erzdampfer die Rückfracht bildet. Feuerfestes Material ist hinreichend vorhanden. — Das Rösten der Erze geschieht in Haufen, in Röros in solchen von 400 t, in Sulitelma von 1000 t Inhalt. Die Stückerze werden mit einer Schicht Feinkies überdeckt, angezündet und brennen dann 6 bis 8 Wochen. — Die Röstung wird in Röros bis auf etwa 4 Proc. Schwefel, in Sulitelma auf etwa 11 bis 15 Proc. getrieben. Gegenüber den an letzterem Orte 5,3 Proc. betragenden Kupfergehalt der Roherze, beträgt derjenige in Röros nur etwa 4,75 Proc., welchen Gehalten dann nach dem Rösten bei einem Gewichtsverlust von 15 bis 20 Proc., 6,2 Proc. bez. 5,6 Proc. Kupfer entsprechen. — Das Röstgut wird zusammen mit Bessemer- und Ofenschlacke, theilweise mit geringem Kalkzusatz und mit Koks in Schachtöfen auf Kupferstein verschmolzen. Die Schachtöfen sind als Wassermantelöfen ausgebildet, deren Bauart von amerikanischen Hüttenwerken übernommen ist (Fig. 77). Die Ofenwandung wird zum grössten Theile durch zwei eiserne Cylinder gebildet. Zwischen ihnen circulirt Wasser, welches unten ein- und oben austritt. Die Beschickung bestand in Sulitelma aus etwa 67 Proc. Erz, 20 Proc. Bessemer-

Fig. 77.



schlacke, 13 Proc. Ofenschlacke, sowie so viel Kalkzusatz, dass die Schlacke etwa 5 Proc. CaO enthielt. Das Erz, von dem im Jahre 1898 etwa 7000 t verschmolzen wurden, hatte (nach dem Rösten) einen Durchschnittsgehalt von 6,15 Proc. Kupfer, 11,64 Proc. Schwefel und 39,04 Proc. Gangart. Auf 100 Gewichtstheile Erz kamen an Brennstoff 22 Th. oder auf 100 Th. der Beschickung 15 Th. Der Koksverbrauch ist sehr von der Witterung abhängig. In normalen Zeiten soll er nur 13 Proc. betragen. Den Kupferstein sticht man aus dem Vorherd sofort in die Bessemerbirne ab und oxydirt bez. verschlackt hier die Unreinigkeiten, wobei die Oxydationswärme zur Flüssigerhaltung des Bades ausreicht.

Die Temperaturen im Kupferconverter. P. Jannettaz[1]) unterscheidet beim Verblasen in der David'schen Birne: Das Verblasen des eisenhaltigen Steins (matte bronze); nachdem hierbei das Eisen verschlackt ist, wird die eisenhaltige Schlacke abgegossen und es folgt das Verblasen des weissen Steins (matte blanche), wobei zunächst auf einen Kupferbottom hin gearbeitet und erst, wenn derselbe abgegossen ist, der Stein weiter auf Rohkupfer verblasen wird. — Zu den Temperaturmessungen in Eguilles wurde ein optisches Pyrometer von Mesuré und Nouel[2]) benutzt, welches mit Hilfe eines Pyrometers von Le Chatelier controlirt wurde. Folgende Temperaturen wurden bei den verschiedenen Perioden des Verblasens beobachtet.

| Zeit in Minuten | Eisenhaltiger blauer Stein (matte bronze). | Temperatur |
|---|---|---|
| 0 | Ausgiessen des blauen Steins aus dem Schmelzapparate | 1000° |
| 5 | Der Stein im Converter . . . . . . . . . . . | 1016° |
| 10 | Nach Verblasen von 5 Minuten . . . . . . . . . | 1110° |
| 20 | Nach dem ersten Ausgiessen der Schlacke . . . . | 1220° |
| 30 | Nach dem zweiten Ausgiessen der Schlacke . . . . | 1260° |
| 50 | Nach dem dritten Ausgiessen der Schlacke . . . . | 1280° |
| | Weisser Stein (matte blanche). | |
| 65 | Das Kupfer des Bottoms während des Ausgiessens . . | 1100° |
| 75 | Während des Verblasens des weissen Steins . . . . | 1140° |
| 80 | Beim Ausgiessen des Kupfers . . . . . . . . | 1200° |

Der blaue Stein hat beim Ausgiessen aus dem Apparat, wo er geschmolzen wird, eine Temperatur von 1000°. Gewöhnlich wird der Stein sich abkühlen, wenn er durch den Kanal fliesst, der ihn nach dem Innern des Converters bringt, wo er verblasen werden soll. Wenn letzterer Apparat schon eben benutzt worden ist, d. h. eine End-

1) Jannettaz: Les Convertisseurs pour cuivre; Extrait des mémoires de la Société des ingénieurs civils de France; Librairie polytechnique, Ch. Béranger éditeur, successeur de Baudry et Cie., 15, rue des Saints-Pères; 1902. (Vgl. Berghzg. 1902, 582.)

2) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 1, S. 608.

temperatur von etwa 1200° erreicht hat, so wird der Stein sich umgekehrt erwärmen.

Kupfergewinnung in Japan. Nach E. W. Nardin (Eng. Min. 72, 848) wird das Erz zerkleinert, aufbereitet und geröstet. Das Röstgut liefert beim Hochofenschmelzen 18 Proc. Flugstaub, welcher brikettirt wieder in den Ofen wandert. Zum Verschmelzen dienen Wassermantelöfen mit Vorherd; Schlacke und Stein fliessen ununterbrochen ab, die Schlacke wird granulirt, ein Theil auf Schlackensteine verarbeitet. Der Stein hält 50 Proc., die Schlacke 0,5 Proc. Kupfer. Vier Converter mit $^1/_2$ bis $^3/_4$ t Fassung liefern täglich etwa 20 t Kupfer von 98,8 Proc.

Die Kupfergruben von Ashio, Japan, beschreibt E. G. Adams (Eng. Magazine; Oesterr. Bergh. 1902, 147). Das durch Schmelzen mit Holzkohle erhaltene Schwarzkupfer enthält:

| | |
|---|---|
| Cu . . . . . | 96,014 Proc. |
| Fe . . . . . | 1,361 „ |
| Sn . . . . . | 0,692 „ |
| Pb . . . . . | 0,428 „ |
| S . . . . . | 0,337 „ |
| Bi . . . . . | 0,112 „ |
| Ag . . . . . | 0,014 „ |
| Co . . . . . | 0,012 „ |

Der Kupferstein wird in Stücke geschlagen und wieder geröstet und geschmolzen, wonach er in der Bessemerbirne raffinirt wird.

Den Reactorprocess zur Verarbeitung von Kupferstein empfiehlt W. Glenn (Eng. Min. 74, 381). Auf der Elizabeth-Grube in Stafford spritzte dabei der Wind Metall und Schlacke gegen die Decke des Ofens und zerstörte dieselbe in kurzer Zeit. Man benutzte später Magnesiaziegel und würde bei einem neuen Ofen eine Chromeisenstein-Ausmauerung für das Gewölbe nehmen.

Bessemern des Rohkupfers. Nach E. Keller (Berghzg. 1902, 10) werden besonders Schwefel und Eisen entfernt.

Verarbeitung der Kupfererze zu Falun wird beschrieben (Eng. Min. 74, 278). Die sog. harten Erze, wesentlich Quarz und Kupferkies, enthalten etwa 3,5 Proc. Kupfer, die weichen Pyrite enthalten etwa 1 Proc. Kupfer. Das Harterz wird in Haufen geröstet, wobei etwa 10 Proc. Schwefel abbrennen, das Weicherz wird zur Erzeugung von Schwefelsäure in Oefen abgeröstet, wobei 30 Proc. Schwefel nutzbar gemacht werden. Man mischt 45 t Abbrände vom Harterz, 12 t Abbrände vom Weicherz mit 14 oder 10 Proc. Salz, zerkleinert das Gemenge in Kugelmühlen und röstet chlorirend im Howell-White-Ofen oder in einem zweiherdigen Ofen, von denen ersterer 15 t, der andere 7 t durchsetzt. Die Laugerei geschieht in Holzgefässen mit Wasser und schwacher Salz- oder Schwefelsäure. Die Lauge enthält alles Kupfer als Chlorid, Wismuth, Selen, Silber und einen Theil des Goldes; der Rest des Goldes wird mit Chlorwasser aus dem Rückstande ausgelaugt. Das Kupfer wird mit Eisen als Cementkupfer gefällt, letzteres verschmolzen, auf

Kupfervitriol verarbeitet, der Rückstand, enthaltend Silber, Gold, Selen und Wismuth, wird verbleit durch Verschmelzen mit Glätte, Soda, Sägespäne. Zu der Goldchloridlösung setzt man etwas von der ursprünglichen Kupferlösung, welche Ferrochlorid enthält, es fällt Gold in äusserst feiner Vertheilung; man setzt deshalb zur Erzielung eines dichten Niederschlages Bleiacetat und Schwefelsäure zu. Die Mutterlauge der Kupferextraction wird auf Ferrosulfat verarbeitet und dieses gebrannt. Die Werke zu Falun liefern jährlich 100 t Kupfersulfat, 300 t Ferrosulfat, 1000 t Eisenoxydfarbe, 400 k Silber und 100 k Gold.

Kupfergewinnung auf nassem Wege. Das Verfahren von Neill beruht auf der Löslichkeit der Oxyde und Carbonate des Kupfers im Ueberschusse von schwefliger Säure bei Gegenwart von Wasser. Diese Verbindungen gehen dabei rasch in die Lösung, indem das Cuprosulfit ($Cu_2SO_3 + H_2O$) gebildet wird. Dieses Salz ist im Wasser unlöslich, löslich aber im Ueberschusse der schwefligen Säure. Wird daher der Ueberschuss dieser Säure aus der Lösung durch Wärme entfernt, so wird das Sulfit als Cupro-Cuprisulfit in Form eines feinen krystallinischen, dunkelrothen Niederschlages gefällt, welcher 49 Proc. Kupfer hält. Der Niederschlag kann direct in einem metallurgischen Ofen oder in Tiegeln eingeschmolzen werden. Da dabei keine Zuschläge nothwendig sind, so ist die Menge der bei der Schmelzung gefallenen Schlacke, insbesondere dann, wenn für diesen Process geeignete Erze verarbeitet wurden, kaum nennenswerth. Die schweflige Säure wird durch Rösten von Pyriten oder durch Brennen von Schwefel erzeugt. Da das in den Erzen vorhandene Silber und Gold nicht in die Lösung geht, so würde nach G. Kroupa (Oesterr. Bergh. 1902, 388) das Verfahren sich insbesondere für edelmetallfreie Kupfererze, und zwar vornehmlich für solche eignen, die kein oder wenig Kalk, Thonerde, Eisen und andere in schwefliger Säure leicht löslichen Verbindungen enthalten.

Zugutemachung von Kupfererzen durch Schwefelsäure nach Sebillot (Oesterr. Bergh. 1902, 634). Mengt man das Erzpulver mit $SO_3$, so wird diese theilweise in Schwefligsäure, die sich entbindet, und in O zerlegt, dessen sich das Kupfer bemächtigt, und ein anderer Theil der Schwefelsäure vereinigt sich mit dem CuO und bildet Kupfersulfat. Auch das vorhandene Silber geht in Sulfat über. Arsen und Antimon bleiben mit der Gangmasse übrig, so dass die nutzbaren Metalle Kupfer und Silber nach diesem Process vollständig in Sulfate umgewandelt werden, während durch die Zerlegung der $SO_3$ und durch die Schwefelverbrennung sich grosse Mengen $SO_2$ bilden.

Elektrolytische Kupfergewinnung. J. Egli (Z. anorg. 30, 18) hat durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Schwefel hergestelltes Kupfersulfür je nach der Natur der Lösungsmittel als Anode oder als Kathode in den Stromkreis geschaltet. Dasselbe wurde entweder in Pfeifen- oder in Gitterelektroden der Einwirkung des Stromes ausgesetzt; im ersteren Fall konnte der Schlamm durch eine seitliche

Oeffnung abgelassen werden. Als zweite Elektrode diente Platin oder Kupfer, Kathode und Anode waren durch ein Thondiaphragma getrennt. Bei der Anwendung von Schwefelsäure 1,225 als Lösungsmittel, wobei das Sulfür als Anode diente, verläuft der Lösungsvorgang in zwei Phasen:

$$Cu_2S + \overset{=}{S}O_4 = CuS + CuSO_4$$
$$CuS + \overset{=}{S}O_4 = CuSO_4 + S.$$

Anfänglich geht nur die erste Reaction vor sich, erst später setzt die zweite Umsetzung stärker ein. Im Laufe der Elektrolyse verändert die Aussenfläche der Strecke daher zunächst ihre Farbe und nimmt den schwarzblauen Ton des Kupfersulfides an. Der an der Anode ausgeschiedene Schlamm besteht aus Kupfersulfür, Kupfersulfid und freiem Schwefel. Der letztere soll bei höheren Stromdichten zu Schwefelsäure oxydirt werden; bei technisch zulässigen Stromdichten (bis 30 Amp. auf 1 qd) tritt diese Oxydation indessen nicht ein. Dieser Schwefel veranlasst einen starken Uebergangswiderstand, so dass die Klemmenspannung fortgesetzt steigt, bis schliesslich kaum noch Strom passirt. Die Isolation kann durch vorübergehende Einschaltung einer stärkeren Batterie unterbrochen worden; auch Steigerung der Temperatur wirkt in gleichem Sinne, doch wird auch bei hohen Stromdichten und Temperaturen die Spannung nicht so constant, wie es für technische Betriebe erforderlich ist. — Die Stromausbeute ist bei gegossenen Elektroden höher als bei gekörnten; im ersteren Fall wird bis 90 Proc., im letzteren nur etwa 40 Proc. der Theorie erhalten; mit der Anhäufung des Schlammes sinkt die Ausbeute. — Die schädigende Wirkung des abgeschiedenen Schwefels wurde vermieden, als das Sulfür in einer 4,5fach normalen Natronlauge als Kathode eingeschaltet wurde. Der Schwefel geht hierbei als Ion in Lösung, die Extraction bleibt aber unvollkommen, die Menge des gelösten Schwefels erreichte bis zu 70 Proc. des ursprünglich vorhandenen, wobei die Stromausbeute mit steigender Stromdichte und mit der Zeit abnimmt. Der zurückbleibende Schlamm wird in dem Maasse, als der Schwefel weggelaugt wird, mehr und mehr durch metallisches Kupfer roth gefärbt, enthält aber stets unverändertes Kupfersulfür. Die Klemmenspannung bleibt während der Dauer der Elektrolyse constant. — Zur Reindarstellung des Kupfers wird der Schlamm zunächst mit Schwefelsäure gewaschen und in Schwefelsäure von 1,225 spec. Gew. zur Anode gemacht. Bei der jetzt erfolgenden Auflösung des Kupfers bleibt die Klemmenspannung constant, die Extraction wird aber nicht vollständig. Die Menge des ungelösten Kupfers ist von der Menge des anwesenden Kupfersulfürs abhängig und steigt mit dieser; man sollte daher annehmen, dass die Resultate besser würden, wenn man die Schwefelextraction (in metallischer Lösung) möglichst weit treibt; praktisch steht dem aber im Wege, dass bei dieser Auslaugung die Stromausbeute mit der Menge des bereits gebildeten Kupfers sinkt. — Elektrolysirt man Kupfersulfür als Anode in Salzsäure, so geht, wie bei der An-

wendung von Schwefelsäure, die grauschwarze Farbe des Sulfürs allmählich in die schwarzblaue des Kupfersulfides über. Ueber dem Erz sammelt sich eine dunkelbraune Lösung an, welche als erheblicher Uebergangswiderstand wirkt und sehr starke Schwankungen der Klemmenspannung hervorruft. Die Schwankungen sind gering, wenn die Lösung ständig entfernt wird, was bei Gitterelektroden ohne Weiteres, bei Pfeifenelektroden durch Anbringung des seitlichen Abflussrohres, wenn auch weniger vollkommen, erfolgt. Die Lösung enthält den Schwefel des Sulfürs als Schwefelsäure, die durch das anodisch entwickelte Chlor erfolgende Oxydation ist eine vollständige. Vom Kupfer wird mehr ausgeschieden als im eingeschalteten Voltameter (Stromausbeute bis zu 146,8 Proc.), was sich dadurch erklärt, dass das Kupfer trotz des vorhandenen nascenten Chlores nur zum Theil als Chlorid, daneben auch in reichlicher Menge als Chlorür gelöst wird. An der Anode scheidet sich bei Anwendung verdünnterer Säure metallisches Kupfer ab, bei stärkerer Säure tritt diese Metallabscheidung nicht ein. — Bei der Untersuchung über die elektrolytische Zersetzung von Kupferchloridlösungen wurde der Einfluss der Circulationsgeschwindigkeit des Elektrolyten, der Einfluss der Salzsäureconcentration, der Kochsalzconcentration, der Kupferchloridconcentration, der Temperatur und der Stromdichte untersucht. Im ersteren Fall ergab sich, dass die Circulation des aus einer Lösung von Kupferchlorid und Chlornatrium bestehenden Elektrolyten die Stromausbeute ihrer Geschwindigkeit proportional vermindert und dass man die letztere nur so weit steigern darf, dass sie die gleichmässige Zusammensetzung der Lösung verbürgt. Versetzt man den Elektrolyten mit wechselnden Mengen von Salzsäure, so wird zwar die Reinheit des abgeschiedenen Kupfers günstig beeinflusst, aber die Stromausbeute verringert; die Herabsetzung der letzteren ist am stärksten, wenn der Elektrolyt im Liter 0,5 Molen $CuCl_2$, 0,5 Molen NaCl und 1,5 Molen HCl enthält, verdünntere sowohl wie stärkere Säuren wirken weniger ungünstig. — Wesentlich günstiger als Salzsäure wirken Kochsalzzusätze. Wenn ein im Liter 0,2 Molen $CuCl_2$ und 0,2 Molen Salzsäure enthaltender Elektrolyt mit wechselnden Mengen Chlornatrium versetzt wird, so zeigt sich, dass bei geringen Mengen des letzteren das kathodisch abgeschiedene Product stets Chlorür enthält, das vollständig erst bei Zusatz von 1 Mol. Kochsalz verschwindet. Bei dieser und höherer Kochsalzconcentration ist das erhaltene Kupfer sehr rein, von einem Gehalt von 2 Molen NaCl an aber nicht mehr dicht, sondern stark krystallinisch. — Egli gelangt zu folgenden Schlusssätzen: 1. Die Circulationsgeschwindigkeit des Elektrolyten setzt die Stromausbeute in hohem Maasse herunter; sie soll also bloss so gross gewählt werden, dass der Elektrolyt seine Zusammensetzung nicht ändert während der Elektrolyse. — 2. Ein Gehalt der Lösung an Salzsäure wirkt günstig ein auf die Reinheit des Kupfers, aber er setzt die Stromausbeute kolossal herunter; bei Anwendung von starker Salzsäure beginnt die Stromausbeute wieder etwas zu steigen. — 3. Ein Koch-

salzzusatz ist von sehr vortheilhaftem Einfluss auf die Reinheit des Kupfers (Chlorürbildung wird unter Umständen ganz vermieden). Die Stromausbeute wird auch vermindert, aber lange nicht in dem Maasse, wie durch Salzsäure. Ein starker Gehalt an Kochsalz macht, dass die Stromausbeute wieder ansteigt, das Kupfer scheidet sich rein ab, aber an den Kanten und schliesslich auch auf den Flächen bilden sich federige Kupfergebilde. — 4. Ein hoher Gehalt der Lösung an Kupferchlorid ist sowohl für die Stromausbeute ungünstig, als auch für die Reinheit des Kupfers, indem die Chlorürbildung hierdurch vermehrt wird. Macht man aber den Gehalt an Kupferchlorid allzu gering (bei unseren Versuchen bei etwa 0,05 Mol. im Liter), so wird das ausgeschiedene Kupfer schwammig. — 5. Temperaturerhöhung wirkt sowohl ungünstig auf die Stromausbeute, als auf die Reinheit des Kupfers, doch darf man auch nicht zu tief dabei gehen, da sonst das Kupfer schwammig wird. — 6. Vermehrung der Stromdichte lässt die Stromausbeute steigen, da die Löslichkeit des Kupfers in dem Elektrolyten nicht wesentlich davon abhängt. Dies gilt so lange, als das Faraday'sche Gesetz für Kupfer noch annähernd erfüllt ist; bei höheren Stromdichten beginnt dann die Stromausbeute zu sinken, indem Wasserstoff an der Kathode abgeschieden wird. — 7. Aus einem Elektrolyten von der Zusammensetzung: 0,1 Mol. $CuCl_2$, 0,1 Mol. KCl und 0,4 Mol. NaCl konnte ein Kupferniederschlag erhalten werden von dem Reinheitsgrade 99,90 bis 99,98 Proc. Cu.

Zur elektrolytischen Gewinnung des Kupfers aus Erzen mit niedrigem Metallgehalt hat N. S. Keith (Electr. Rev. 1902, 386) in der Nähe von New-York eine Anlage erbaut. Die Erze werden geröstet und mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt. Die Fällung durch den elektrischen Strom geschieht in rechteckigen Holzgefässen, welche zum Schutz gegen die Wirkung des Elektrolyten entsprechend ausgekleidet sind. Sie sind so angeordnet, dass die Lauge von Nr. 1 zu Nr. 2, 3, 4 u. s. f., bis schliesslich zu Nr. 128 fliessen kann, von welchem letzteren sie dann in ein Sammelgefäss geleitet wird. Die Gefässe sind in sechs Reihen angeordnet; in jeder von diesen Reihen kann die Lauge, gemäss der Schwere, vom ersten bis zum letzten fliessen, da die Gefässe terrassenförmig über einander angeordnet sind. Vom letzten Gefäss der Reihe muss indessen der Elektrolyt bis zum ersten der nächsten Reihe und so fort durch eine Pumpe gehoben werden. Die Elektroden in jedem Elektrolysirgefäss sind nach dem Multipelsystem geschaltet, während die einzelnen Gefässe in Reihen von 128 angeordnet sind. — Um eine abnehmende Stromdichte zu ermöglichen, erhält jedes Gefäss die gleich grosse Strommenge, es werden aber zum Ende zu progressiv mehr Elektroden eingeschaltet, wodurch entsprechend der Erschöpfung der Lauge an Kupfer die Stromdichte geringer wird. Bei einer Lösung von 6 Proc. Kupfer soll die Stromdichte 12 bis 20 Ampère pro Quadratfuss (9,29 qd), bei einer solchen von 0,5 Proc. 3 Ampère pro Quadratfuss betragen. Die Spannung beträgt 1,87 Volt pro Gefäss.

Anfangs sind die Anoden und Kathoden beide aus Blei. Durch die Wirkung des elektrischen Stromes wird die Kathode mit Kupfer, die Anode mit Bleisuperoxyd bedeckt. Wenn der Kupferniederschlag die Dicke von Cartonpapier hat, so wird er von der Bleikathode entfernt, und die beiden dünnen Blätter, durch Vernieten entsprechend vereinigt, können dann als Kathode ins Bad gehängt werden. Kohlenanoden erwiesen sich als nicht praktisch.

Elektrolytische Kupferraffinerie[1]). Nach einer Zusammenstellung von H. Danneel (Z. Elektr. 1902, 137) verwendet die Norddeutsche Affinerie in Hamburg das Verfahren von Wohlwill; sie hat eine Dampfkraft von 80 Pf. — Die älteste deutsche Kupferraffinerie wurde von der Mansfelder Gewerkschaft Eisleben in Mansfeld 1872 eingerichtet und hat sich bis vor kurzem nicht sehr vergrössert. 1893 war ihre Production etwa 740 t Elektrolytkupfer. Bisher arbeitete man mit Dampfkraft, 30 Pf., neuerdings hat man eine Gasmaschinenanlage gebaut, die mit den Gichtgasen der Kupferhochöfen gespeist werden soll. 1900 wurden 965 t Elektrolytkupfer dargestellt. Es fielen 9503 k Anodenschwamm ab, mit 4461 k Silber und 900 g Gold. Für 1901 ist die Kupferproduction wohl auf 1200 t gekommen. Ausser dem in dem Betrieb selber gewonnenen Schwarzkupfer kommt auch fremdes als Anodenmaterial zur Verwendung. In Ocker dienen 100 Pf. Wasser- und 50 Pf. Dampfkraft, Schreiber in Burbach raffinirt mit 14 Pf. In dem dem preussischen Fiscus gehörigen Werk in Altenau im Harz werden nach Mittheilung des königl. Hüttenamtes nach gewöhnlichem Verfahren zur Zeit etwa 220 t Elektrolytkupfer dargestellt. Anodenmaterial ist Rohkupfer von 98,5 bis 99 Proc. Kupfer, aus südamerikanischem Material im englischen Flammofen raffinirt. Dem Werk stehen in wasserreichen Jahreszeiten durchschnittlich 20 Pf. Wasserkraft zur Verfügung, in wasserarmen tritt eine 20pferdige Dampfmaschine dafür ein. — Die Stadtberger Hütte zu Niedermarsberg gewinnt Elektrolytkupfer in 144 mit Blei ausgeschlagenen Holzbädern. Der Elektrolyt ist 150 g $CuSO_4$ in 1000 cc 5- bis 6proc. Schwefelsäure. Die Bäder stehen in drei Reihen, deren jede von einer Dynamomaschine von 20 Volt und 240 Amp. bedient wird, so dass jedes Bad 0,4 Volt Spannung hat; Stromdichte ist 30 Amp/qm. Sechsmonatlich werden die Bäder gereinigt und der Anodenschlamm, der oft 60 Proc. Ag enthält, ausgehoben. Die jährliche Production beträgt 1600 t Kupfer, davon 600 t Elektrolyt- und 1000 t Raffinatkupfer. Aus dem Anodenschlamm werden jährlich 500 k Silber gewonnen.

Ein Anodenträger für die Verarbeitung von pulverförmigem metallischem Kupfer (Cementkupfer) von Torres y Quevedo (D. R. P. Nr. 137 315) ist dadurch gekennzeichnet, dass der zur Aufnahme der Anode bestimmte Raum einerseits von einer halb-

---

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie S. 249 (Leipzig 1900).

cylinderförmigen Bleiplatte und andererseits von einem concentrisch dazu angeordneten Diaphragma aus Pergamentpapier begrenzt wird.

Elektrolytische Kupferscheidung. Nach T. Ulke (Trans. Electr. 1902, 95) hängt man zur Verarbeitung von verblasenem Nickel-Kupferstein oder einer Nickelkupfer-Legirung diese als Anoden in schwefelsaure Lösung, elektrolysirt Kupfer heraus, während Edelmetalle in den Anodenschlamm gehen. Sobald die saure Lauge nickelreicher wird, soll periodisch ein Theil der Lauge herausgezogen und die beiden Salze ausgeschieden werden. Andererseits wird Nickel aus nicht saurer Lösung ziemlich weit ausgefällt, der Rest des Bades eingeengt und mit den Kupfer-Nickelsalzen, die aus der Kupferelektrolyse erhalten wurden, vermischt. Die Verfahren von E. André, Basse & Selve, P. de P. Rickett, C. Höpfner, A. Classen, W. Borchers, H. A. Frasch, D. H. Browne sind nach T. Ulke nicht continuirlich oder industriell praktisch genug.

Die Allgemeine elektrometallurgische Gesellschaft in Papenburg sollte für das Höpfner'sche Kupferchloridverfahren eingerichtet sein; sie hat aber nur folgendes Verfahren versuchsweise ausgeführt. Nickelsteine und Nickelerze werden feinst gepulvert, dann mit einer Lösung von Kupferchlorid und Chlorcalcium in Trommeln ausgelaugt, erst kalt, dann bei etwa 50°. Das $CuCl_2$ verwandelt sich in $Cu_2Cl_2$ und gibt das eine Chlor an die in Lösung gehenden Metalle Kupfer und Nickel ab. Der Rückstand wird nochmals mit heisser Kupferchloridlösung behandelt, dann der abgeschiedene Schwefel gewonnen. Die erhaltene Lauge circulirt theils durch die Kathoden-, theils durch die Anodenräume, welche durch eine Membran getrennt sind. Im Kathodenraum wird das meiste Kupfer gefällt, so dass die Lauge hauptsächlich Nickel und wenige Verunreinigungen enthält. Letztere werden chemisch entfernt, $H_2S$ fällt das noch zurückgebliebene Kupfer, ferner Blei, Arsen und Antimon. Nach Filtration wird durch Chlorkalk und Kalk das Eisen ausgeschieden. Die nur noch Nickelchlorid und Calciumchlorid enthaltende Lauge wird mit Essigsäure angesäuert und der Nickelelektrolyse zugeführt. Das aus dieser entstammende Chlor geht in Chlorthürme, wo es mit der aus dem Anodenraum der Kupferelektrolyse kommenden Lauge zusammengebracht wird. Im Anodenraum der letzteren entweicht wenig Chlor, hingegen wird die dort eintretende positive Elektricität zur Aufladung der einwerthigen $Cu^{\cdot}$-Ionen zu $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen verbraucht, es entsteht $CuCl_2$ aus dem $Cu_2Cl_2$. Diese Lauge, enthaltend $NiCl_2$, $CuCl_2$, etwas $Cu_2Cl_2$ und $CaCl_2$ nebst den Verunreinigungen geht in die Chlorthürme, wo das noch übrige $Cu_2Cl_2$ zu $CuCl_2$ oxydirt wird. Die so entstehende chloridreiche Lauge geht wieder in die Laugerei, nachdem sie mit der aus der Nickelelektrolyse stammenden, fast entnickelten $CaCl_2$-Lösung vereinigt ist. — Die Elmores Metall-A.-G. in Schladern a. Sieg stellt nach dem bekannten Verfahren Kupferröhren her.

Nach L. Höpfner (das. S. 178 u. 243) wird in Papenburg jetzt nach dem C. Höpfner'schen Verfahren gearbeitet, doch wird nur

angegeben, dass im vorigen Jahre 150 t Elektrolyt-Nickel gewonnen sind — also anscheinend kein Kupfer.

Elektrolytische Kupferraffinirung in den Vereinigten Staaten. Nach T. Ulke (Electr. Rev. 1901, 101) beträgt die tägliche Production von 11 Raffinerien 579 t, während aus dem behandelten Kupfer 1 940 000 Unzen Silber und 170 000 Unzen Gold im Jahre gewonnen werden. So wird jetzt mehr als ein Drittel der Silberproduction aus Kupfererzen gewonnen. Die Kosten für die Kupferraffination betragen jetzt die Hälfte von dem, was sie vor 10 Jahren betragen haben. Gegenwärtig sind nur zwei Raffinationsmethoden im Gebrauch — das „Multipel"-System und das „Serie"-System. Das letztere oder das Hayden-System steht nur auf zwei Raffinerien in Anwendung, bei Baltimore und bei Brooklyn. Es wird nur mit Vortheil dort angewandt, wo das zu raffinirende Kupfer rein ist und leicht zu Platten von $^1/_4$ Zoll Dicke gewalzt werden kann.

Zur Herstellung einer Kupfer-Bleilegirung wird nach J. E. Hewitt (D.R.P.Nr.132070) Kupfer vorher zum Schmelzen gebracht. Beim Beginn des Schmelzens wird die Oberfläche des Kupfers mit einer pulverförmigen Mischung aus gleichen Theilen gepulverter Holzkohle, Weinstein, Salpeter und Kalkstein bedeckt, welche als Flussmittel beim Schmelzen wirkt und gleichzeitig die Oxydation der Oberfläche des Metalles während des Rührens und Mischens verhindert. — Wenn das Kupfer schmilzt, wird demselben ein Flussmittel, wie das im Handel gebräuchliche Phosphorzinn (Zinnphosphoret), 20 Th. Phosphor, 79 Th. Zinn, in Form von Stücken zugesetzt, und zwar in einem ungefähren Verhältniss von $^1/_4$ bis zu 1 Th. Phosphorzinn auf 55 Th. Kupfer. Der Zusatz von Phosphorzinn ist vortheilhafter als der von Phosphor, da ein kleiner Zusatz von Zinn die Legirung verbessert und nur eine geringe Härte derselben ergibt. Wenn die Legirung etwas zäher oder härter gewünscht wird, so setzt man Blockzinn in kleinen Mengen zu, steigend von 1 bis 10 Proc., je nach dem Zweck, welchem das Metall dienen soll. — Während oder nach dem Zusetzen des Flussmittels wird das schmelzende Metall fortwährend gerührt, um das Flussmittel durchaus gleichmässig im Metallbad zu vertheilen. — Wenn alle erwähnten Mittel bereits mit dem geschmolzenen Kupfer vermengt sind, wird diesem zerkleinertes Blei, und zwar ungefähr 44 Proc. zugesetzt, jedoch nicht auf einmal, sondern nach und nach, und dabei die schmelzende Masse fortwährend umgerührt, damit sich die Metalle durch und durch innig mischen und mit einander verbinden, um eine möglichst homogene Legirung zu erhalten. Das zugesetzte Blei verursacht während des Vorganges des Zusetzens eine allmähliche Herabminderung der Temperatur der geschmolzenen Masse, bis die Temperatur auf den Schmelzpunkt des Bleies herabgesunken ist.

Zur Herstellung einer Kupfer-Zink-Legirung wird nach R. B. Wheatley (D. R. P. Nr. 131514) als Basis ein gewisses Metallgemisch benutzt, welches durch Zugabe anderer Legirungen, je

nach den Mengen derselben, die oben erwähnten Eigenschaften in verschiedenen Abstufungen erhält. Die Grundlegirung besteht aus einem Gemisch von 57 Th. Kupfer und 43 Th. Zink; dieser werden wechselnde Zusätze von den nachstehenden vier Metallgemischen gegeben:

1. 80 Th. Kupfer,
   20 „ Mangan,
2. 50 „ Nickel,
   10 „ Zinn,
   40 „ Kupfer,
3. 80 „ Kupfer,
   20 „ Aluminium,
4. ein Zusatz von 2 Th. Phosphor-Wolfram, durch welchen der Legirung hauptsächlich der Goldglanz gegeben wird.

Eine gute Legirung erhält man z. B., indem man 79 Th. der Kupfer-Zinklegirung zusetzt: von 1. 3,5 Th., von 2. 1,5 Th., von 3. 14 Th., von 4. 2 Th. Phosphor-Wolfram. — Die Grundlegirung wird zuerst mit den Metallgemischen 1 bis 3 zusammengeschmolzen und das Gemisch gut umgerührt, worauf man das Phosphor-Wolfram zusetzt. Es empfiehlt sich, die so erhaltene Composition erkalten zu lassen und zur Herstellung von Gussgegenständen nochmals zu schmelzen, um eine gleichförmigere Legirung zu erhalten.

Die Bronze von H. L. M. Demmler (D. R. P. Nr. 127 414) besteht aus 89 bis 98 Proc. Kupfer, 9 bis 1 Proc. Aluminium und 1 bis 1,5 Proc. Nickel.

Die Anfressungen kupferner Wasserleitungen an Bord unserer Kriegsschiffe bespricht anschaulich Hüllmann (Z. Ingen. 1902, 535). Durch umfassende Versuche ist festgestellt, dass eine Oxyd- oder Salzschicht das Kupfer gegen die Einwirkung des Seewassers schützt, und dass der Luftgehalt des Seewassers auf die Grösse des Angriffes insofern von besonderem Einfluss ist, als ein grösserer Luftgehalt die Zerstörung sehr begünstigt. Ferner haben elektrische Ströme die Anfressungen beschleunigt, und zwar in der Weise, dass auch das reinste Kupfer an verschiedenen Stellen verschieden stark angegriffen wurde. — Auf Grund dieses Ergebnisses könnte man die Anfressungen in den Rohrleitungen auf folgende Weise erklären: Die im Seewasser enthaltene Luft setzt sich in kleinen Bläschen an einer geeigneten Stelle fest und bildet mit dem Kupfer Oxydul oder Oxyd. Diese Verbindung wird aus irgend einem Grunde, z. B. mechanisch von dem durchfliessenden Wasser, theilweise fortgerissen, es bleiben Kupfer und Kupferoxydul im Seewasser in unmittelbarer metallischer Berührung mit einander, erzeugen einen galvanischen Strom (vom Kupfer zum Oxydul), der durch elektrische Ströme verstärkt wird, und die Zerstörung des Kupfers geht rasch vor sich. Es ist aber auch möglich, dass der Sauerstoff der Luft allein, ohne dass ein galvanischer Strom erzeugt wird, das Rohr zerstört. Es ist ein Fall bekannt geworden, dass in einer Saline ein etwa 4 mm dickes kupfernes Steigrohr zum Fortschaffen der Soole 15 Jahre lang

gehalten hat, ohne Spuren von Anfressungen zu zeigen, und dass ein dicht daneben später eingebautes Rohr von etwas grösserer Wanddicke in wenigen Monaten durchgefressen war. Diese auffallende Erscheinung ist, nachdem die Güte des Kupfers zweifellos festgestellt war, dadurch erklärt worden, dass die Soole in dem ersten Rohre, einem Saugrohre einer gewöhnlichen Pumpe, frei von Luft war, während in dem zweiten Rohre, in dem die Soole durch Einblasen von Luft gehoben wurde, Salzsoole und Luft innig gemischt waren und somit die günstigsten Bedingungen zur Bildung von Kupferoxydul und Kupferoxyd boten. Ob neben diesem rein chemischen Vorgange auch noch galvanische Ströme eine Rolle spielten, ist nicht bekannt geworden. Auf alle Fälle wird aber anzunehmen sein, dass sich unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft zuerst Oxyde bilden müssen, um die Zerstörung einzuleiten, und es erscheint vorderhand unwesentlich, ob die weitere Zerstörung auf chemischem oder galvanischem Wege erfolgt. — Schwieriger sind die Anfressungen an der unteren inneren Seite wagrechter Rohrleitungen zu erklären, und es muss zunächst unentschieden bleiben, weshalb Süsswasserleitungen fast gar nicht angegriffen werden.

Krankheitserscheinungen im Kupfer besonders durch Ueberhitzen bez. Krystallbildungen bespricht Heyn (Z. Ingen. 1902, 1120).

## Blei und Silber.

Den Bergbau im Laurion bespricht eingehend C. v. Ernst (Bergh. J. 1902, 447).

Das Verfahren zum Verarbeiten von Schwefelerzen nach A. Höpfner (D. R. P. Nr. 126 396) beruht darauf, dass Bleisulfid durch heisse kochsalzhaltige Kupferchloridlösung oder Eisenchloridlösung leicht unter Bildung von Bleichlorid in Lösung gebracht werden kann, gemäss folgender Gleichungen:

$$PbS + 2\,CuCl_2 = PbCl_2 + Cu_2Cl_2 + S$$

oder

$$PbS + Fe_2Cl_6 = PbCl_2 + 2\,FeCl_2 + S,$$

während fast die ganze Menge des in dem Erz enthaltenen Schwefelzinkes ungelöst zurückbleibt, da dasselbe von der Kupferchloridlösung schwieriger angegriffen und gelöst wird. Hierbei geht etwa vorhandenes Silber und eine gewisse Menge Zink als Silberchlorid und Zinkchlorid mit in Lösung. Beim Abkühlen der Lösung fällt alsdann das Chlorblei mit dem etwa in Lösung gegangenen Silberchlorid als krystallinischer Niederschlag aus. Der Zusatz von Kochsalz, welches auch durch ein anderes Kupferchlorür lösendes Salz, z. B. Chlorcalcium, ersetzt werden kann, zu der Kupferchloridlösung ist erforderlich, um das gebildete Kupferchlorür und möglichst viel Chlorblei in Lösung zu bringen. Durch Versuche ist festgestellt worden, dass z. B. eine 25proc. NaCl-Lösung bei 96° 5 Proc., bei 17° 0,85 Proc. Blei, eine 15proc. NaCl-Lösung bei

99° 1,65 Proc., bei 18° 0,2 Proc. Blei als $PbCl_2$ lösen. Hieraus ergibt sich, dass es vortheilhaft ist, eine 25proc. NaCl-Lösung anzuwenden, da man alsdann 4,15 Blei fällen kann, während bei Anwendung einer 15proc. NaCl-Lösung nur 1,45 Proc. als Bleichlorid ausfallen würden.

Selbstthätiger Kipprost für Röstöfen u. dgl. von A. Schwarz (D. R. P. Nr. 137 438) ist dadurch gekennzeichnet, dass die nach hinten verjüngte Rostfläche auf halbkreisförmig gebogenen Trägern ruht, so dass der Rost, sobald er nicht durch irgend eine Vorrichtung in wagrechter Lage gehalten wird, nach vorn umkippt und hierbei die Beschickung selbstthätig aus dem Ofen herausstürzt.

Abrösten von fein zerkleinertem Sulfiderz. Nach H. Pape und W. Witter (D. R. P. Nr. 132 409) wird das zu verarbeitende Sulfiderz in fein zerkleinertem Zustande in einen hocherhitzten Raum zusammen mit der erforderlichen Verbrennungsluft derart eingespeist, dass jedes Theilchen Erz mit dem Sauerstoff dieser Luft in innige Berührung gelangt. Hierbei wird der Verbrennungsraum theils durch die Verbrennung des im Erz enthaltenen Schwefels und theils durch Wärmezufuhr aus anderen Wärmequellen so heiss gehalten, dass die Gangart des Erzes im Verbrennungsraum schmilzt und zusammensintert und sich gegen die nach Verbrennung des Schwefels gebildeten Metalloxyde indifferent verhält. Durch Vereinigung der einzelnen in der Schwebe sich befindenden kleinen Kügelchen von geschmolzener Gangart, tropft dieselbe nach kurzem im Verbrennungsraum zurückgelegtem Wege auf den Herd des Ofens nieder, während die flüchtigen Bestandtheile des Erzes, die sich in der hohen Temperatur nicht zusammenzuballen vermögen, zusammen mit den Röstgasen den Ofen verlassen. Der Verbrennungsraum wird bei der Durchführung des Verfahrens so heiss gehalten, dass alle flüchtigen Bestandtheile des Erzes bei gleichzeitiger Verschlackung der entweder an und für sich oder mit Hilfe eines Flussmittels schmelz- und verschlackbaren Gangart des Erzes in einem von der Oxydationszone des Schwefels getrennten Raum aufgefangen werden.

Verfahren zur Anreicherung von Schwefelmetallen, die mit kohlensauren Erdalkalien verwachsen oder vermengt sind, von H. Brandhorst (D. R. P. Nr. 128 487) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Schwefelmetalle mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure behandelt werden. — Die Trennung der in schwefligsaure Salze umgewandelten Erdalkalien von den Schwefelmetallen geschieht entweder durch Lösung mittels eines Ueberschusses von schwefliger Säure oder durch mechanische Aufbereitung, da die Erdalkalien nach ihrer Umwandlung in schwefligsaure Salze locker und zerreiblich geworden sind. Erstere Arbeitsweise verdient den Vorzug, da hierbei Verluste von Schwefelmetallen ausgeschlossen sind.

Verarbeitung von Flugstaub. Nach The Sulphides Reduction (D. R. P. Nr. 128 534) werden die beim Schmelzen der

Sulfide entstehenden Dämpfe aus dem Wind- oder Schachtofen mittels Exhaustoren abgezogen, welche sich in Gehäusen befinden, in welche Wasser unter Druck beständig einströmt. Das mit dem Flugstaub und den Dämpfen vermischte Wasser lässt man in einen Condensationsraum und von da durch eine Rinne in die Absetzbehälter von geeignetem Rauminhalt fliessen, damit sich der Flugstaub absetzen kann. Zweckmässig ist es, eine Reihe solcher Behälter aufzustellen, so dass die einen zum Ansammeln des mit dem Flugstaub durchgearbeiteten Wassers, die anderen zur weiteren Verarbeitung dienen können und zum Kühlen, um zu vermeiden, dass Dämpfe und schweflige Säure, wenn das Wasser nochmals zur Verwendung in die Exhaustoren eingeführt wird, mechanisch mit den Wasserdämpfen mit fortgerissen werden. — Die in den Gefässen nach dem Absetzen des Flugstaubes als Schlamm zurückbleibende Flüssigkeit kann man in den oder die Exhaustoren zurückführen und dies so oft wiederholen, bis die Flüssigkeit mit Zinksulfat gesättigt ist. Der schlammige Niederschlag wird alsdann durch eine Filterpresse gedrückt, um ihn so viel als möglich von der anhaftenden Flüssigkeit zu befreien. Da die hierbei fallenden Presskuchen ungefähr noch 35 Proc. Feuchtigkeit enthalten, so werden sie ausgebreitet und in geeigneter Weise getrocknet. Der trockene Schlamm wird alsdann in rohe siedende kaustische Lauge gebracht, welche sich in gusseisernen Töpfen oder Kesseln befindet, und da die Masse stark schäumt, wenn der trockene Schlamm hinzugesetzt wird, so werden nur kleine Mengen des Schlammes zeitweise hinzugefügt. Nachdem eine bestimmte Menge Schlamm gemäss dem in der Rohlauge vorhandenen kaustischen Alkali hinzugegeben worden ist und jegliche Reaction aufgehört hat, werden die Gefässe entleert. — Am Boden der Gefässe befindet sich alles in dem Schlamm enthaltene Blei und Silber als silberhaltiges Werkblei, während alles in dem Schlamm befindliche Zink und das in dem Erz enthaltene Arsen und Antimon zusammen mit dem Aetzalkali, Natriumcarbonat u. s. w., aus welchen die Lauge besteht, und das bei den verschiedenen Reactionen der Bleiverbindungen gebildete Natriumsulfat als rückständige Masse erhalten wird. Diese Masse wird zum Fällen des Zinkes mit der erwähnten gesättigten Lösung verwerthet, wobei das Metall in Form von Sulfid, Hydrat oder Carbonat unter Bildung der entsprechenden Menge Natriumsulfat niedergeschlagen wird. Das Sulfat bildet die Grundlage für einen Kreislauf, indem es mit den bekannten und gebräuchlichen Mitteln zur Regenerirung der rohen Aetzalkalilauge behandelt wird, welche wiederum zur Reduction weiterer Mengen Schlamm benutzt wird.

Zur Abkürzung der Röstzeit für sulfidische Mischerze werden nach J. C. Clancy und L. W. Marsland (D. R. P. Nr. 135 181) die Erze zusammen mit Bleisulfat in verschiedenen Mengenverhältnissen, meist jedoch in solchen Mengen, dass eine chemische Reaction in molecularen Verhältnissen stattfinden kann, in einen Muffelofen gebracht. Es wird heisse Luft unter solchem Druck eingeblasen, dass der zur Herbeiführung einer schnellen Reaction zwischen dem

Sulfat und Sulfid erforderliche Sauerstoff vorhanden ist. Der Ofen wird auf eine solche Temperatur erhitzt, dass alles oder fast alles Blei und alles Zink verdampft. — Während dieser Röstung findet eine Reaction zwischen dem Bleisulfat und dem Sulfid statt unter Entwickelung von Schwefeldioxyd und Umwandlung der Sulfide in Oxyde und des Bleisulfats in Bleioxyd, während alle oder fast alle flüchtigen Metalloxyde abdestilliren. Nach Beendigung der Schwefeldioxydentwickelung ist der erste Theil der Behandlung im Ofen beendet. — Man kann diese Behandlung auch in einem Schmelzofen vornehmen. In diesem Falle genügt es, nur éinen solchen Theil des Bleis und Zinks abzudestilliren, dass eine genügende Menge Bleisulfat wiedergewonnen werden kann, um einer folgenden Ofenbeschickung zugegeben werden zu können. — Die abdestillirenden Gase und das Schwefeldioxyd gelangen in eine Kammer, die den bei der Schwefelsäurefabrikation verwendeten ähnlich ist. Hier wird das Schwefeldioxyd in Schwefelsäure verwandelt, die, sowie sie gebildet ist, auf das Destillat unter Bildung von Bleisulfat und Zinksulfat bez. Sulfaten der vorhandenen Oxyde einwirkt. — Das in Lösung befindliche Zinksulfat wird aus der Kammer abgelassen und nach einem der üblichen Verfahren zur Abscheidung des Zinks als Oxyd oder zur Wiedergewinnung der Schwefelsäure behandelt. Das unlösliche Bleisulfat wird gesammelt, getrocknet und geschmolzen und kann zur Entschwefelung einer weiteren Erzmenge verwendet werden.

Verarbeitung von Bleiglanz. Nach J. Swinburne (D. R. P. Nr. 134 734) werden Schwefelerze mit Metallchlorid geschmolzen und elektrolysirt. Z. B. wird Bleiglanz mit Chlorblei zerlegt:

$$PbCl_2 = Pb + Cl_2.$$

Das freie Chlor wirkt auf das Erz ein und zerlegt dieses in Bleichlorid und Schwefel:

$$PbS + Cl_2 = PbCl_2 + S.$$

Zur praktischen Durchführung dieses Processes empfiehlt es sich, das Erz in zerkleinertem Zustande der Behandlung zu unterwerfen. Die Anode kann mit in die Erzmasse einragenden flügelartigen Ansätzen ausgestattet werden, um von Zeit zu Zeit als Rührwerk für das Gemisch zu dienen. Das Erhitzen des Entwickelungsgefässes kann sowohl von aussen oder durch genügenden elektrischen Strom von innen erfolgen.

Verfahren der Bleiraffination mit Wasserdampf von S. Tredinnick und A. Wetzstein (D. R. P. Nr. 137 159) ist dadurch gekennzeichnet, dass in einer Reihe von heb- und senkbaren Kesseln jeder Kessel abwechselnd in zwei Höhenlagen benutzt wird, und zwar in Hochstellung zur Ausführung des Schmelz- und Krystallisationsvorganges, in Tiefstellung zur Aufnahme der Schmelzungen aus den benachbarten hochstehenden Kesseln, so dass immer Gruppen von drei benachbarten Kesseln zusammen arbeiten, indem zunächst die beiden äusseren hoch stehen und der eine von ihnen die geschmolzenen Blei-

krystalle, der andere den Rest nicht krystallisirten geschmolzenen Bleies an den tiefstehenden Mittelkessel abgibt, dann die bis dahin tiefstehenden Kessel gehoben und die vorher hochstehenden gesenkt werden und nun von letzteren der eine die geschmolzenen Bleikrystalle, der andere den Rest geschmolzenen Bleies aus dem dazwischen befindlichen nun hochstehenden und zur Ausführung des Schmelz- und Krystallisationsvorganges dienenden Kessel empfängt, und dass diese abwechselnden Vorgänge durch die ganze Kesselreihe hindurch gleichzeitig und ununterbrochen stattfinden, so dass vom einen zum andern Ende der Reihe hin immer in einer Richtung die Schmelze der Bleikrystalle und in umgekehrter Richtung immer der Rest geschmolzenen, nicht krystallisirten Bleies aus einem Kessel in den nächstfolgenden gelangt, wozu dann jedesmal aus dem weiter folgenden das entgegengesetzte Erzeugniss behufs Vervollständigung der Beschickung tritt, so dass schliesslich in dem einen Endkessel der Reihe der letzte geschmolzene Bleirest als Reichblei, in dem entgegengesetzten die letzte Krystallschmelze als Armblei enthalten sind.

Verschmelzen von Blei-Silbererzen. Nach M. W. Iles (Eng. Min. 74, 647) ergibt sich im 6jährigen Durchschnitt beim amerikanischen Bleihüttenprocess für 1 t Werkblei ein Gehalt von 7,98 k Silber und 165 g Gold. Der Stein bestand aus 10,96 Proc. Blei, 14,8 Proc. Kupfer, 6,42 Proc. Zink, 35 Proc. Eisen, 0,73 Proc. Baryum, 1,25 Proc. Mangan, 20,29 Proc. Schwefel, 2310 g Silber und 2,4 g Gold (in 1 t). Die Schlacke bestand aus 28,57 Proc. FeO, 5,86 Proc. MnO, 14,22 Proc. CaO, 4,19 Proc. BaO, 2,87 Proc. MgO, 6,17 Proc. ZnO, 6,10 Proc. $Al_2O_3$, 1,52 Proc. S, 0,05 Proc. CuO, 0,57 Proc. PbO und 25,2 g Ag in 1 t. Die Durchsatzmenge in 1 Tag belief sich auf 125 t (Höchstleistung 144 t). Erhalten wurden 12,58 Proc. Blei, 9,03 Proc. Stein, 2,43 Proc. Flugstaub. Eine ideale Schlacke würde 32 Proc. Kieselsäure, 32 Proc. Eisenoxyde, 22 Proc. alkalische Erden, 10 Proc. Zink und Thonerde und 4 Proc. andere Substanzen enthalten.

Bleigewinnung ohne Brennstoff. Bläst man nach A. Germot (Oesterr. Bergh. 1902, 525) in eine geschmolzene Masse Bleiglanz Pressluft in berechneter Menge ein, so erhält man metallisches Blei, schweflige Säure und schwarzen Rauch, ein pulverförmiges Gemenge, das hauptsächlich aus sublimirtem Schwefelblei besteht:

$$2\,PbS + 2\,O = SO_2 + Pb + PbS.$$

Diese Reaction lässt eine Menge Wärmeeinheiten verfügbar, welche hinreichen soll, um zu erlangen: 1. die Hälfte des im Bleiglanz enthaltenen Bleies als metallisches Blei; die andere Hälfte als Schwefelbleisublimat; 2. die Schmelzung einer neuen Charge von rohem Bleiglanz. Das Schwefelbleisublimat ist nun vollkommen silberfrei und alles Silber des Bleiglanzes ist also in dem isolirten Bleimetall condensirt.

Amerikanische Weichbleibleche hatten nach O. Mühlhäuser (Z. angew. 1902, 758) folgende procent. Zusammensetzung:

| | E. W. Blatchford & Co., Chicago. Ill. | Raymond Lead Co. Chicago. Ill. | Bleiblech einer Firma v. St. Louis. Mo. |
|---|---|---|---|
| Antimon | 0,00290 | 0,00335 | 0,00145 |
| Wismuth | 0,00279 | 0,00279 | 0,00159 |
| Kupfer | 0,04737 | 0,11866 | 0,08455 |
| Arsen | 0,00339 | 0,00867 | 0,01117 |
| Silber | 0,00000 | 0,00000 | 0,00104 |
| Cadmium | 0,00234 | 0,00117 | 0,00125 |
| Nickel | 0,00681 | 0,01220 | 0,00603 |
| Eisen | 0,00250 | 0,00306 | 0,00172 |

Verfahren zum Polen von Blei, Kupfer und anderen Metallen mittels Wasserdampfes von C. Haber und A. Savelsberg (D. R. P. Nr. 133 975) ist dadurch gekennzeichnet, dass aus einer Wasserleitung oder aus einem mit Druckausgleich versehenen Wasserzubringer in das Polrohr Wasser eingeleitet wird, dessen Verdampfung durch die Hitze des Metallbades erfolgt.

Ziervogelverfahren[1]. R. H. Bradford (Berghzg. 1902, 539) untersuchte die Bildung und Zersetzung der Sulfate von Eisen, Kupfer und Silber. Der angewandte Stein hatte folgende Zusammensetzung:

| | | |
|---|---|---|
| Kupfer | 50,80 Proc. | |
| Eisen | 22,64 „ | |
| Schwefel | 25,80 „ | |
| Silber | 0,31 „ | (100 Unzen in der Tonne) |
| Blei | Spuren | |
| Gold | Spuren | |
| Arsen, Antimon | Spuren | |

Bei dem Röstversuche wurde die Temperatur mit dem Chatelier'schen Pyrometer bestimmt:

| Nr. der Probe | Zeit | Temperatur | Cu als $CuSO_4$ | Fe als $FeSO_4$ | Basisches Sulfat | Silbersulfat |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ° | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. |
| 1 | Nach 75 Min. | 500 bis 550 | 4,858 | 0,404 | 0 | 0 |
| 2 | „ 90 „ | 550 „ 560 | 8,803 | 0,67 | 1,226 | 0 |
| 3 | „ 105 „ | 565 „ 570 | 10,413 | 0,71 | 2,974 | 0 |
| 4 | „ 120 „ | 585 „ 595 | 12,071 | 0,49 | 5,123 | Spuren |
| 5 | „ 140 „ | 625 „ 640 | 13,890 | 0,49 | 8,976 | 25 |
| 6 | „ 190 „ | 655 „ 675 | 14,534 | 0,32 | 10,668 | 50,4 |
| 7 | „ 235 „ | 720 „ 750 | 11,774 | 0 | 15,084 | 71,6 |
| 8 | „ 245 „ | 740 „ 750 | 6,354 | 0 | 9,535 | 79,8 |
| 9 | „ 265 „ | 750 „ 760 | 4,526 | 0 | 6,675 | 88,00 |
| 10 | „ 310 „ | 770 „ 780 | 0 | 0 | 1,213 | 90,20 |
| 11 | „ 320 „ | 750 „ 760 | 0 | 0 | 0 | 91,87 |
| 12 | „ 340 „ | 850 | 0 | 0 | 0 | 89,50 |

1) Der Ziervogel-Process wurde 1840 von Ziervogel auf Gottesbelohnungshütte in Mansfeld erfunden und 1844 in Betrieb gesetzt; er dient zur

Bei etwa 350° beginnt der Schwefel der Sulfide zu verbrennen und es steigt die Temperatur rasch bis der Punkt erreicht ist, bei welchem Eisensulfat zersetzt wird. Die Neigung zur Sulfatbildung wird überhaupt nicht gross sein so nahe der Zersetzungstemperatur. Die geringe Menge Eisensulfat, welche die Tabelle zeigt, scheint hierdurch erklärt zu sein. Die grösste Menge von dem vorhandenen Eisensulfat wird die Sulfatbildung durch die Bildung von Schwefelsäureanhydrid bei der Zersetzung nicht wesentlich beeinflussen können. Um festzustellen, ob Eisensulfate eine Rolle bei der Bildung von Kupfersulfat spielen, wurde ein Stein, der kein Eisen enthielt, in derselben Weise geröstet. Die schnelle Zunahme von Kupfersulfat bei Temperaturen, wo letzteres Product auch beim Rösten von eisenhaltigem Stein sich bildete, zeigte, dass die Eisensulfate zur Kupfersulfatbildung nicht nothwendig sind. Die Zunahme an Kupfersulfat ist eine gleichmässige und ist nicht abhängig von der Wirkung der gasförmigen Producte, welche bei der Zersetzung der Eisensulfate erhalten werden. — Das lösliche Kupfersulfat erreichte das Maximum bei einer Temperatur (gemessen mit dem Pyrometer unter der obersten Schicht), welche ein wenig über derjenigen lag, bei welcher die Dissociation beginnt. Die Oberfläche vom Röstgut bei diesem Zeitpunkt (Probe 6) war kühler als die Schichten, welche tiefer lagen. Die Zersetzung begann also in den unteren Schichten, während an der Oberfläche die Zersetzungstemperatur noch nicht erreicht war. Bei einer Temperatur nahe 655° (bei welcher das neutrale Sulfat sich zu zersetzen beginnt) war die Veränderung in der Menge von neutralem Sulfat nicht stark. Nachdem Probe 6 herausgenommen war, wurde die Ofenthür geschlossen, um die Temperatur so gleichmässig als möglich zu halten und damit die Dissociationsproducte nicht so schnell entfernt würden. Hierdurch wurde erreicht, dass die Dissociation langsam von statten ging und bei einer Temperatur von 750 bis 760° (Probe 9) noch 4 Proc. lösliches Sulfat zurückblieben. Fünfzehn Minuten, nachdem Probe 9 herausgenommen worden, war die Zersetzung, als die Muffelthür geöffnet wurde und ein starker Luftzug über das Röstgut strich, eine viel stärkere. 20 Minuten, nachdem die Thür geöffnet worden war, blieb kein lösliches Sulfat zurück, wie Probe 10 zeigt. — Das basische Kupfersulfat entsteht nicht nur durch Zersetzung des neutralen Sulfats, sondern auch durch die Einwirkung der Sulfide und der schwefligen Säure auf einander bei der sulfatisirenden Röstung. Es erschien als Spur bei Probe 2 und erreichte das Maximum bei Probe 7. Die Temperatur war etwas höher als diejenige, bei welcher die Zersetzung eintritt. Es war hier ebenfalls die Oberfläche kühler als die unteren Schichten, in denen das Pyrometer sich befand. Von Probe 7 an nimmt

Extraction von Silber aus Kupfersteinen und steht noch in Verwendung in Mansfeld und anderen europäischen und amerikanischen Hütten. Der Process besteht darin, dass durch Rösten des Steines mit Luft sich zunächst Eisen- und Kupfersulfat bilden, die bei höherer Hitze wieder zersetzt werden, deren Schwefelsäure aber das Silber sulfatisirt, welches dann mit heissem Wasser ausgelaugt wird.

der Gehalt an basischem Sulfat allmählich ab. Besonders stark war die Wirkung zwischen Probe 9 und 10. — Bei den Proben 1, 2 und 3 wurde kein Silbersulfat gefunden und bei 4 nur eine geringe Spur. Von hier an nimmt der Gehalt zu bis Probe 11 und bei der Temperatur von 750°, wo das Maximum erreicht war. Die Probe 11 enthielt kein Kupfersulfat mehr, weder basisches noch neutrales. Beim Erhitzen auf 850° fand nur in sehr geringem Maasse Zersetzung statt. Die ganze Dauer der Operation betrug 5 Stunden und 40 Minuten: 1 Stunde um den Ofen und den Stein auf 350° zu erhitzen, 2 Stunden und 20 Minuten zur Sulfatbildung, 2 Stunden zur Zersetzung der Sulfate und schliesslich 20 Minuten Erhitzung auf 850°. — Es wurde derselbe Stein noch einmal abgeröstet, wobei die Temperatur schneller gesteigert wurde und die ganze Röstung nur 3 Stunden und 10 Minuten dauerte.

Patioprocess. Nach M. V. Ortega (Transact.) wirkt Kupferchlorür nach:

$$Cu_2Cl_2 + 4O + Hg + AgS = Cu_2Cl_2 + HgSO_4 + Ag.$$

Cuprochlorid dient also nur als Sauerstoffüberträger, um Quecksilber zu oxydiren und aus Sulfid Sulfat zu bilden. Geht die Reaction in dieser Weise vor sich, dann fällt auch der grosse Salzzusatz als nutzlos weg. Ortega benutzt für seinen Process zur Umwandlung von Silbersulfid, -chlorid oder anderen Verbindungen Kupferhypochlorit, welches ebenso wirkt wie Kupferchlorür. Hiermit gelang es, in einem einzigen Tage 95 Proc. des Silbers aus der Torta auszuziehen.

Silbergewinnung durch Elektrolyse. Nach Danneel (vgl. S. 208) theilte das königl. Hüttenamt in Friedrichshütte, Oberschlesien, mit, dass das früher[1] beschriebene Verfahren zur Verarbeitung der aus dem Rössler-Edelmann-Verfahren erhaltenen Zinksilberlegirungen bisher unverändert geblieben sei, dass sich nur die nachherige Verarbeitung des Silberschlammes geändert habe. Als Anoden dienen Legirungen von 6,3 bis 11,3 Proc. Ag, 6 bis 8 Proc. Cu, 2 bis 3 Proc. Pb, 0,5 bis 1 Proc. Ni und Co, 0,25 Proc. Fe, 0,5 Proc. Al und 81,3 bis 78,6 Proc. Zn. Die Anoden bleiben hängen, bis sie zerfallen, der Silberschlamm wird abgekratzt und der unverletzt gebliebene Rest der Legirung wieder zum Plattenguss mit eingeschmolzen. Elektrolyt ist Zinkvitriol, Kathodenstromdichte 80 bis 90 Amp/qm, Spannung 1,25 bis 1,45 Volt. Auch mit Stromdichten bis 30 Amp. herab lässt sich noch einwandfreies Zink erhalten. Der Schlamm wird mit verdünnter Schwefelsäure von Kupfer und Zink befreit, der Rest, Blei und Silber, wird zum Treibprocess eingetränkt. Vor der Behandlung mit Schwefelsäure dürfen die Schlämme ausser etwas Zink noch 30 bis 50 Proc. Ag, 50 bis 30 Proc. Cu und 10 bis 15 Proc. Pb enthalten. Das Verfahren ist ziemlich kostspielig, auch fehlt es an zu verarbeitendem Material, so dass es bald aufgegeben werden soll. Im letzten Etatsjahr betrug die

1) F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie S. 279 (Leipzig 1900).

Production 3,867 t Zink, mit einem Verkaufswerth von 464 Mk. für die Tonne. Der Angabe Hasse's über den Kraftverbrauch zufolge scheint die Stromausbeute gut zu sein, denn nach derselben müssten 3,4 t gewonnen werden, wenn das Zink quantitativ dem Faraday'schen Gesetz entsprechend ausfällt. Die Angaben Hasse's (320 Amp.) scheinen also zu niedrig zu sein. Uebrigens fällt Zink nach Danneel bei Anwendung löslicher Anoden äquivalent aus, vorausgesetzt, dass die Lauge rein ist. — Das Verfahren der Allgemeinen Gold- und Silberscheideanstalt ist von Dietzel (J. 1899, 290) beschrieben worden. Die Stadtberger Hütte zu Niedermarsberg gewinnt aus ihren Kupferschlämmen jährlich 500 k Silber, die Mansfelder Gewerkschaft 4000 bis 5000 k.

Elektrolytische Raffination von Werkblei. Nach T. Ulke (Eng. Min. 74, 475) beruht das neue Bleiraffinationsverfahren durch Elektrolyse nach Betts in Trail, Britisch-Columbien, auf der Beobachtung, dass Blei leicht löslich ist in einer Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure, die Leitfähigkeit des Elektrolyten ist sehr gut, Bleisuperoxyd bildet sich nicht, die Verunreinigungen des Anodenbleies bleiben an der Anode zurück. Man verdünnt 35proc. Flusssäure mit der gleichen Menge Wasser und sättigt die Lösung mit gepulvertem Quarz. Der Elektrolyt enthält 8 Proc. Blei und 11 Proc. freie Kieselfluorwasserstoffsäure. Die Werkblei-Anoden werden 5 cm dick gegossen. Anodensäcke sind unnöthig. Als Kathoden dienen dünne Elektrolyt-Bleibleche, die auf Stahlelektroden niedergeschlagen und dann abgezogen sind. Elektrodenabstand beträgt 4 bis 5 cm, der Spannungsabfall für 1 Bad soll nur 0,2 V. (bei kleinen Versuchen 0,175 V.) betragen. Die Bäder bestehen aus getheertem Holz. Die Stromdichte beträgt 10 bis 25 A., am besten 14 A. auf den Quadratfuss (0,0929 qm). 1000 k Blei erfordern zum Ausfällen 260 000 A.-Std., also bei 0,25 V. Spannung 87 elektrische Pferdekräfte, demnach rund 100 Pf. an der Maschine. Aus dem Werkblei gehen nur in Lösung ausser Blei Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, an der Anode bleiben Kupfer, Wismuth, Arsen, Silber, Gold. Ebenso bleiben 10 Proc. des Bleies an der Anode. Die Anodenschlämme werden mit Schwefelsäure ausgekocht und geben beim Schmelzen und Raffiniren ein Silber von 0,999 und Gold von 0,992. Ein Werkblei mit 98,76 Pb, 0,50 Ag, 0,31 Cu, 0,43 Sb gab raffinirtes Blei mit 99,9971 Pb, 0,0003 Ag, 0,0007 Cu und 0,0019 Sb. Die Anodenschlämme enthielten 9,0 Pb, 36,4 Ag, 25,1 Cu und 29,5 Sb. Bei einem Versuche im Grossen mit mexikanischem Werkblei, mit 0,75 Cu, 1,22 Bi, 0,94 As, 0,68 Sb und 359 Unzen Silber und 1,71 Unzen Gold, wurde ein Weichblei mit 0,0027 Cu, 0,0037 Bi, 0,0025 As, 0 Sb, 0,0010 Ag, 0 Au, 0,0022 Fe, 0,0018 Zn erhalten. Die Aufarbeitung der Nebenproducte ist noch verbesserungsbedürftig, aber das Raffinationsverfahren selbst dürfte vor den jetzt üblichen Raffinationsprocessen manche Vortheile bieten. (Chemzg. 1902, 320.)

Elektrolytische Bleigewinnung. Nach P. Salom wird von der Electrical Lead Reduction Co. am Niagara Bleiglanz durch nasse

Aufbereitung von Gangart möglichst befreit, fein zerkleinert und in Hartbleizellen in Form abgestumpfter Kegel mit 60 qcm oberer, 37 qcm unterer Fläche und 15 cm Höhe geschüttet. 10 bis 12 solche Zellen kommen über einander. Die einzelne Zelle fasst etwa 5 k Erz und wird zu $^2/_3$ mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Es kommen auf 0,5 k Substanz 1 A. Stromstärke, für 1 Zelle 2,5 V. Bei dieser Stromdichte dauert die Reduction 5 Tage. Der wirkliche Stromaufwand überschreitet um nicht viel die theoretische Menge. Nach 5 Tagen wird die Säure abgegossen, das Schwammblei ausgekratzt und neuer Bleiglanz eingesetzt. Das Schwammblei wird von Schwefelsäure befreit, in Blöcke gepresst oder in Bleioxyd oder Bleiweiss verwandelt. Die Umwandlung in Bleioxyd geht in $1^1/_2$ bis 2 Std. vor sich. Der Schwefel entweicht bei dem Processe als Schwefelwasserstoff. Manchmal bleibt etwas Schwefel im Schwammblei, auch bleiben 5 bis 8 Proc. Bleiglanz unzersetzt. (Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1902, 87; Chemzg. 1902, 242.)

Bleibestimmung in Bleiberger Schlacken beschreibt H. Svoboda (Oesterr. Bergh. 1902, 583).

Silberverluste beim Abtreiben untersuchte W. H. Kauffmann (Eng. Min. 73, 830). Die geringsten Verluste entstehen beim Abtreiben kleiner Bleikönige bei niederer Temperatur.

## Gold.

Goldvorkommen in der Eifel bespricht L. Loewe (Berghzg. 1902, 537). — Die Goldseifen des Oppagebietes in Oesterreichisch Schlesien bespricht J. Lowag (Berghzg. 1902, 329), — B. A. Wendeborn (das. S. 217) die Goldindustrie in Siebenbürgen.

Goldfunde in Kärnten nach May de Madiis (Oesterr. Bergh. 1902, 381).

Die Geologie der südafrikanischen Republik Transvaal unter besonderer Berücksichtigung der Lagerstätten wird eingehend besprochen (Oesterr. Bergh. 1902, 361). — Die Goldgewinnung in Transvaal während des Krieges beschreibt E. Victor (Berghzg. 1902, 837). — Die Goldgruben Sibiriens beschreibt W. A. Liebenam (Berghzg. 1902, 373).

Kollergang zum Zerkleinern und gleichzeitigen Amalgamiren von Erzen innerhalb einer ringförmigen Mahlrinne von T. R. Jordan (D. R. P. Nr. 132325) ist dadurch gekennzeichnet, dass in dem Boden der Mahlrinne eine besondere Rinne zur Aufnahme des Quecksilbers vorgesehen ist, in welche die Walzen das zerkleinerte Erz hineindrücken, um das Gold in innige Berührung mit dem Quecksilber zu bringen.

Amalgamirvorrichtung mit rotirenden Tellern bez. Schalen zum Schleudern des mit Quecksilber und Wasser gemischten Arbeitsgutes desselben (D. R. P. Nr. 135778) ist dadurch gekennzeichnet, dass die unterste rotirende Auffangsschale mit Abflussrohren versehen

ist, welche derart tief in die Sammel- und Ableitungsrinne einmünden, dass sie in der letzteren ein gleichmässiges Vertheilen des zufliessenden Arbeitsgutes und ein kräftiges Rühren desselben bewirken.

Verfahren zur Amalgamation goldhaltiger Erze, Schlämme u. s. w. von A. E. Bretnacher (D. R. P. Nr. 136 160) ist dadurch gekennzeichnet, dass das fein zerkleinerte, mit Wasser vermischte goldhaltige Erz, der goldhaltige Sand oder Schlamm zwischen zwei Quecksilber- oder Amalgamirschichten in wagrechter oder meist wagrechter Richtung hindurchgeleitet wird.

Gold- und Silbergewinnung durch Amalgamation nach International Metal Extraction Comp. (D. R. P. Nr. 129 437). Vor der in dem geneigten Trog schräg angeordneten Amalgamirplatte nahe am Boden wird durch ein Rohr mit nach unten reichenden Abzweigen mit Ammoniak und Bromgas geschwängerte Luft eingeführt, von wo aus sie den Brei durchdringt und an die Amalgamirplatte gelangt. Während das Gas durch den Brei dringt, verwandelt es alle etwa im Brei befindlichen Fette oder Oele in eine seifenartige Masse, wodurch der Brei geklärt wird und sich besser zur Amalgamirung unter Einwirkung des Gases auf den ausser Wirkung befindlichen Thon oder andere Materialien eignet.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 131 606) hat das Verfahren insofern eine ergänzende Aenderung erfahren, dass man das Ammoniak statt mit Bromgas mit Chlorgas, oder mit Chlor- und Bromgas zusammen vermischt und dieses Gasgemisch in der beschriebenen Weise in den nassen Erzbrei führt (?).

Verfahren zum ununterbrochenen wiederholten Laugen und Waschen von mit gleichzeitiger Aufgabe von Lauge aufs feinste vermahlenen Erzen von A. Scheidel (D. R. P. Nr. 130 826) ist dadurch gekennzeichnet, dass die von der Zerkleinerungsvorrichtung kommende Trübe auf mehreren hinter einander folgenden, ununterbrochen arbeitenden Nutschen einer stufenweisen Filtration unterworfen wird, so dass unter fortgesetzter Aufgabe der Rückstände von einem Filter zum anderen, unter gleichzeitigem Aufgeben von Lauge durch die nach jedesmaliger Filtration erfolgende Laugung und Waschung der Rückstände eine vollständige Lösung des Metallgehaltes der aufs feinste vermahlenen Erze unter beständigem Kreislauf der immer wieder zu verwendenden Lauge erzielt wird.

Auslaugen von Erzen. H. Pape und W. Henneberg (D. R. P. Nr. 129 584) wenden Zerkleinerungsmaschinen an, bei welchen die Entfernung des zerkleinerten Erzes aus dem Mahlraum nicht durch Fortspülen bewirkt wird, sondern dadurch, dass das in dem Mahlraum eingespeiste unzerkleinerte Erz das vermahlene Erz verdrängt und zusammen mit einem entsprechenden Theil von Mahlflüssigkeit durch Ueberlaufen aus dem Mahlraum entfernt. Letzterer muss deshalb so angeordnet sein, dass der Boden, auf welchem das frisch eingespeiste Mahlgut niedersinkt, eine wasserdichte volle Wand ohne Oeffnungen er-

hält, und dass oberhalb des in der Zerkleinerung befindlichen Erzes noch eine entsprechend hohe Flüssigkeitsschicht bleibt, um das fein genug zerkleinerte Erz aufzunehmen, welches an dieser Stelle durch die Erschütterungen, welche die Mühle gibt, schwebend gehalten wird und somit der lösenden Einwirkung der Mahlflüssigkeit ausgesetzt bleibt. Hierbei muss das Volumnen des mit Flüssigkeit angefüllten Raumes der Mühle genügend gross sein, um das zerkleinerte Erz einige Zeit lang mit der Mahlflüssigkeit in Berührung zu halten, bevor dieses Erz aus der Mühle austritt. Sobald nun durch Einspeisung von frischem Hanfwerk der Spiegel der Flüssigkeitsschicht in der Mühle steigt, fliesst die überschüssige Flüssigkeit mit dem darin schwebenden, genügend zerkleinerten und gut ausgelaugten Mahlgut aus seitlich am Mahlraum angebrachten Oeffnungen aus. Die Festmasse wird dann von der ausgeflossenen Mahlflüssigkeit in bekannter Weise geschieden und die Mahlflüssigkeit kann hierauf ohne Schwierigkeit zur Ausscheidung der aufgelösten Stoffe weiter behandelt werden, da sowohl der Laugungsgrad in der Mühle als auch das Verhältniss des Gewichtes der abgenommenen Mahlflüssigkeit zum Gewichte des zerkleinerten Erzes genügend günstig sind, um eine procentual an aufgelösten Stoffen genügend reiche Flüssigkeit zu erzielen. Von der Festmasse, welche von der Mahlflüssigkeit getrennt wird, nachdem letztere aus der Mühle entfernt ist, sind die feineren Theile von den in der Mahlflüssigkeit überhaupt lösbaren Stoffen nach erfolgtem Auswaschen so weit frei, dass man diese ausgewaschenen Schlämme abwerfen kann und nicht weiter zu behandeln braucht. Die sandigen Bestandtheile dagegen können gelegentlich noch etwas lösliche Stoffe führen; in diesem Falle werden sie in bekannter Weise behandelt und dabei vollständig ausgelaugt. Die Vorzüge des Verfahrens sind aus den nachstehend angegebenen Betriebsergebnissen zu erkennen, wobei mittelreiches westaustralisches Golderz zur Verarbeitung gelangte und wobei schwache Cyankaliumlösung als Mahlflüssigkeit verwendet wurde. Das fertig vermahlene Erz enthielt:

39 Proc. Sände, welche zur völligen Auslaugung noch weiter behandelt werden mussten,

61 Proc. Feinmehl, welches kein Gold mehr enthielt und sofort abgeworfen werden konnte;

Auslaugung an Gold in der Mühle beim Vermahlen 89,1 Proc., Nachlaugung durch weitere Behandlung der Sände 9,9 Proc.

Gesammtauslaugung 99 Proc.

Verbrauchte Mahlflüssigkeit 15 hl auf 1 t Erz.

Verfahren zur elektrolytischen Fällung und Amalgamation von Metallen aus Lösungen, in welchen sich diese Metalle in gelöstem oder sich lösendem Zustande befinden, derselben (D. R. P. Nr. 134 244) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Metalle mittels des elektrischen Stromes zunächst auf einer sich drehenden Kathode niedergeschlagen werden, worauf der Niederschlag durch theilweises Eintauchen der Kathode in Quecksilber ganz oder zum Theil aufgelöst wird.

Zur Chlorirung von Erzen wird nach G. J. Atkins (D. R. P. Nr. 137 050) das Erz in zerkleinertem Zustande mit einer seinem Gehalte an auszulaugenden Metallen entsprechenden Menge eines vorwiegend aus Chlorid und Chlorat bestehenden, am einfachsten durch Elektrolyse von Metallchloriden gewonnenen Salzgemisches trocken oder in Lösung vermischt und, sofern das Erz saure Salze nicht enthält, mit einer der zu entbindenden Chlormenge entsprechenden Säuremenge, z. B. Schwefelsäure, versetzt. Die eintretende chemische Umsetzung, die sehr träge und langsam verläuft, lässt dauernd freies Chlor entstehen, welches die im Erze enthaltenen Metalle in Chloride umwandelt, von denen die löslichen in die Laugflüssigkeit gehen und aus dieser nach einem beliebigen bekannten Verfahren in reinem Zustande gewonnen werden können. Das chloridchlorathaltige Salzgemisch kann in verschiedener Form verwendet werden. Aus wirthschaftlichen Rücksichten wird man eine elektrolysirte Lösung von Kochsalz z. B. verwenden. — In anderen Fällen, wo Wärme kostenlos oder billig zur Verfügung steht, wird man die elektrolysirte Flüssigkeit theilweise oder ganz eindampfen und eine mehr oder weniger gesättigte Lösung der Salze oder die trockenen Salzgemische verwenden und meistens an der Erzfund- und Aufbereitungsstätte selbst herstellen. — Da das Verhältniss von 1 Mol. Chlorat zu 5 Mol. Chlorid das günstigste Resultat ergibt, wird man aus wirthschaftlichen Gründen der Lösung oder dem Salzgemisch, sofern dieselben der vorstehenden Zusammensetzung nicht entsprechen, von Chlorid oder Chlorat so viel zusetzen, bis das gewünschte Verhältniss erreicht ist. — Die Herstellung der Laugflüssigkeit kann selbstredend auf verschiedenen Wegen erfolgen. Seewasser, Salzlaugen, auch stark chlorsalzhaltige Abfalllaugen, Lösungen von Kochsalz u. s. w. können zu diesem Zwecke mit Vortheil der Elektrolyse unterworfen werden. Selbstredend kann man auch, ohne an dem Resultate etwas zu ändern, auf einem anderen als elektrolytischen Wege gewonnene Salzgemische, die neben Chlorid noch Chlorat enthalten, verwenden.

Die Trennung der Edelmetalle von Arsen, Antimon, Tellur u. dgl. geschieht nach F. W. Martino (D. R. P. Nr. 135 904) mittels Baryumsulfocarbid. Dasselbe kann durch Schmelzen von 2 Th. Baryumsulfat (Baryt oder Schwerspath) in einem elektrischen Ofen hergestellt werden; der Kohlenstoff wird hierbei in Gestalt von Holzkohle, Koks oder Anthracit angewendet. Der Ofen kann von der bei der Calciumcarbiderzeugung allgemein angewendeten Form sein und erfordert einen Strom von etwa 250 bis 300 Amp. und ungefähr 100 Volt. — Das Baryumsulfocarbid entwickelt mit Wasser Schwefelwasserstoff und eignet sich daher u. A. auch zur Fällung von Metallen, besonders der Edelmetalle, aus Cyanid-, Chlorid- oder Bromidlösungen. — Es werden die gemahlenen Erze in einem Muffelofen zusammen mit gepulvertem Baryumsulfocarbid erhitzt, wodurch die unedlen Metalle in lösliche Sulfide umgewandelt werden, so dass sie durch Waschen des Gemenges mit Wasser entfernt werden können. Bei diesen Verfahren bleibt das

Gold oder sonstige Edelmetall unbeeinflusst und kann in beliebiger Weise gewonnen werden.

Das Verfahren zur Verhüttung von Arsen, Antimon und Tellur haltenden Schwefelerzen durch Erhitzung des gepulverten Erzes mit gepulverter Kohle ohne weitere Zuschläge der Intractable Ore Treatment Comp. (D. R. P. Nr. 132138; J. 1901, 251) wird dahin ausgestaltet, dass Arsen und Antimon als Trisulfide getrennt verflüchtigt werden; dies wird dadurch ermöglicht, dass das Arsentrisulfid sich bereits bei erheblich niedrigerer Temperatur (schon unter 600°) verflüchtigt als Antimontrisulfid, das zu seiner Verflüchtigung einer Temperatur von 900 bis 1000° bedarf. Durch diese fractionirte Austreibung ist man in der Lage, Arsentrisulfid und Antimontrisulfid in gesonderten Vorlagen zu sammeln und die beiden fast rein zu erhalten; nur das Antimontrisulfid wird, wenn das Erz tellurhaltig war, mit Tellur vermengt sein. Auch wird Brennstoffersparniss dadurch erzielt, dass die Temperatur während eines Theiles des Verfahrens (während der Austreibung des Arsens) niedriger gehalten werden kann, als während der Austreibung des Antimons. Der nach der Austreibung von Arsen, Antimon und Tellur bleibende Rückstand kann, wenn er noch Antimon und Arsen in geringen Mengen enthalten sollte, durch Waschen mit Säure oder durch kurzes oxydirendes Rösten und darauf folgendes Waschen mit Säure völlig gereinigt werden, was beispielsweise für die Gold- oder Silbergewinnung wichtig ist. Das Rösten ist übrigens auch nöthig, wenn die Kohle aus dem Rückstand völlig zu entfernen ist (falls Gold nach dem Chlorverfahren gewonnen werden soll) oder wenn das Erz Pyrit, Zinkblende u. dgl. enthält, die bei Erhitzung mit Kohle keine Aenderung erfahren und durch Rösten in Oxyde übergeführt werden müssen, bevor man an die Goldgewinnung gehen kann. — Ein französischer Kupferkies mit 10 Proc. Antimon, 2 Proc. Arsen, 20 Proc. Kupfer und etwas über 0,5 Proc. Silber z. B. wurde gepulvert, mit etwa 10 Proc. Kohle vermengt, und in einer Retorte auf etwas unter 600° erhitzt, wobei sich das Arsen als Trisulfid verflüchtigte und in einer besonderen Vorlage aufgefangen wurde. Hierauf steigerte man die Temperatur auf 900 bis 1000°, wobei sich dann das Antimon als Antimontrisulfid verflüchtigte und gesondert aufgefangen wurde. Der Rückstand war dann von einer Beschaffenheit, welche die leichte Extraction des Silbers ermöglichte.

Zur Gewinnung von Gold aus Meerwasser wird nach H. C. Bull und A. Watling (D. R. P. Nr. 129870) das Wasser in einem Behälter gesammelt und durch Zusatz von Kalk, zweckmässig in der Form von Kalkmilch, alkalisch gemacht; der Kalk verbindet sich (angeblich) mit dem Jod des Goldjodids unter Bildung von Calciumjodid und Freisetzung des Goldes, das sich an dem Boden sammelt. Nach ausreichendem Absetzenlassen wird das Wasser abgehebert oder in sonstiger Weise entfernt und das Gold von dem Schlamm in geeigneter Weise getrennt. (Sehr fraglich. F.)

Behandlung von Golderzen. Nach H. Pape (Z. Ingen. 1902, 1473) hat man sich in Westaustralien überzeugt, dass für solche Erze, welche nur freies Gold enthalten, das südafrikanische Verfahren nur mit einer wesentlichen Abänderung möglich ist, welche darin besteht, dass man zum Laugen der Schlämme Filterpressen benutzt. Die Anwendung der Filterpresse war schon früher für Südafrika vorgeschlagen; man hat indessen dort von ihrer Einführung Abstand genommen, weil man diese Behandlung der Schlämme für zu kostspielig hielt. In Westaustralien aber waren die Schlämme und die feinen Theile zerkleinerten Erzes so reich, dass man sehr wohl die Filterpresse anwenden konnte, was nach zwei verschiedenen Verfahren geschieht. — Nach dem ersten Verfahren lässt man die von der Zerkleinerung und Nassklassirung herrührenden Schlämme sich absetzen, verrührt sie alsdann mit Cyankaliumlösung in Agitationsbottichen und presst hierauf die güldische Lösung aus dem Schlamm ab, worauf die zurückbleibenden Kuchen noch in der Presse ausgewaschen werden, bevor diese entleert wird. Nach dem zweiten Verfahren pumpt man die Schlammtrübe, welche aus dem zerkleinerten Erz bei der Klassirung abgeschieden wird, in Filterpressen hinein, bis sich darin feste Kuchen gebildet haben, und wäscht diese Kuchen mit Cyankaliumlösung aus, wobei das in den Kuchen befindliche Gold in Lösung geht und von der durch die Kuchen hindurchgedrückten Flüssigkeit mit fortgenommen wird. In beiden Fällen werden die erzielten güldischen Lösungen und Waschwässer in üblicher Weise durch Zink ausgefällt und dann wieder in den Betrieb zurückgenommen. Das zweite Verfahren ist indessen nur ausnahmsweise zulässig und jedenfalls in Bezug auf vollständige Entgoldung nicht so sicher wie das erste. — Mit der genannten Abänderung der Filterpressung lassen sich also die westaustralischen Erze durch Stampfwerk, Perkolationslaugerei der Sände und Filterpressenlaugerei der Schlämme dann mit hinreichendem Ausbringen behandeln, wenn das Gold nur als Freigold vorkommt. Billiger und besser lassen sich die meisten westaustralischen oxydirten Erze in der Weise behandeln, dass man sie trocken zerkleinert, durch Klassirung in Sände und Feinmehle scheidet und hierauf die Sände durch Perkolationslaugerei (nach Umständen unter Einschaltung einer Amalgamationsvorrichtung zur Abscheidung etwa vorhandenen gröberen Goldes) entgoldet, während die Feinmehle nach dem Filterpressenverfahren ausgezogen werden. — Wenn hiernach das Transvaalverfahren auch nach Einschaltung der Filterpresse bei oxydirten Erzen mit fein vertheiltem Gold keineswegs das günstigste ist, so ist es sogar als ganz unanwendbar befunden worden bei solchen Erzen, die das Gold theilweise in Form von chemischen Verbindungen enthalten, z. B. in Form von Tellurgold. Für diese Erze hat man zwei neue und gänzlich vom südafrikanischen Betriebe abweichende Verfahren ausgebildet: das erstere beruht auf Röstung der Erze. Damit die Röstung genügend gut ausfalle, muss man das Erz vorher ziemlich fein zerkleinern. Man hat zwar Röstung in grösseren Stücken versucht in der Absicht,

alsdann das Röstgut nach dem abgeänderten südafrikanischen Verfahren im Stampfwerk zu behandeln, wie oben kurz beschrieben worden ist; aber dieser Versuch ist missglückt. Es ist augenblicklich nur die Röstung des fein zerkleinerten Erzes üblich, wobei der Röstung eine trockene Zerkleinerung vorangeht. Bei dieser Trockenzerkleinerung hat sich herausgestellt, dass eine grössere Feuchtigkeit des Erzes als 3 Proc. sehr ungünstig ist. Da das Erz theilweise feucht aus der Grube kommt, lässt man es so lange im Freien liegen, bis es den gewünschten Grad der Trockenheit erhalten hat; indessen ist dieses einfache Trockenverfahren nur da zulässig, wo die Luft so trocken ist und wo so wenig atmosphärische Niederschläge vorkommen wie in Westaustralien; an anderen Orten würde man grubenfeuchtes Erz künstlich zu trocknen haben. — Zum Vermahlen des abzuröstenden Erzes werden in erster Linie Trocken-Kugelmühlen (hauptsächlich nach der Bauart von Fried. Krupp-Grusonwerk) und Pendelmühlen (vornehmlich Griffin'scher Bauart) verwendet. Für die Röstung werden verschiedene Ofenconstructionen angewendet, von denen, wie es scheint, der Edwards-Ofen am günstigsten wirkt. Er wird der Regel nach 17,5 m lang und 2 m breit gebaut und leistet alsdann 14 t in 24 Stunden. Geheizt wird am besten durch Generatorgas, obwohl gegenwärtig in den meisten Fällen noch Scheitholz benutzt wird. Auf das Ergebniss der Abröstung scheint die grössere Feinheit des Mahlgutes bei der Griffin-Mühle keinen wesentlichen Vortheil gegenüber der gröberen Vermahlung bei der Trocken-Kugelmühle zu bedeuten, da das Röstgut in beiden Fällen gleichwerthig ist, vorausgesetzt, dass der Röstvorgang richtig durchgeführt wird. — Das Roherz enthält Kieselsäure, kohlensauren Kalk, kohlensaure Magnesia, Eisenspath, Eisenpyrite, Eisenoxydul und Thonerde. Der Schwefelgehalt schwankt und kann bis auf 10 Proc. steigen. Nach dem Abrösten bleiben rd. 2,5 Proc. Schwefel als Sulfat im Röstgut und rd. 0,12 Proc. Schwefel als Sulfid. Das Gold wird nach der Abröstung nur im metallischen Zustande gefunden; es ist theilweise körnig oder schwammig, theilweise sehr fein. — Bei der weiteren Verarbeitung des Röstgutes ist, da das fein vertheilte Gold vorwiegt, nur ein kleinerer Theil des Goldes durch Amalgamation zu gewinnen; der Schwerpunkt der Ausziehung liegt in der chemischen Behandlung, besonders in der Schlammlaugerei, für welche wiederum die Filterpresse die Grundlage bildet. — Für die Ausziehung des Goldes nach dem Rösten sind verschiedene Anordnungen möglich und auch angewendet worden. Zunächst kann man das ganze Röstgut in Amalgamationspfannen hinein geben und daselbst fein mahlen. Die entstehende Schlammtrübe, welche das nicht amalgamirte Gold enthält, wird alsdann mit Cyankalium behandelt und in Filterpressen abgepresst. Dieses Verfahren ist einfach, hat aber einige praktische Unannehmlichkeiten. Besser ist es schon, das Röstgut zunächst hydraulisch in Schlämme und Sände zu scheiden; man amalgamirt dann nur die Sände und kann sie im Perkolator nachlaugen, während die Schlämme mit Cyankaliumlösung agitirt und der Behandlung mit Filterpressen unter-

worfen werden. — Noch günstiger ist es anscheinend, das Röstgut zu scheiden, die daraus abgeschiedenen Sände auf einer Platte zu amalgamiren und sie dann vor dem Einspeisen in die Perkolationsbottiche auf Waschherden auszuwaschen. Das Waschgut wird darauf in einer Amalgamationspfanne nachgemahlen und der dabei entstehende Schlamm mit dem Schlamm der hydraulischen Scheidung zusammen nach dem Filterpressverfahren behandelt. — Zur Entgoldung des abgerösteten Gutes ist schliesslich noch die elektrolytische Amalgamation angewendet worden, bei welcher die Filterpressenbehandlung unter Umständen in Wegfall kommen kann. — Die Entgoldung der Erze unter Anwendung des Röstverfahrens bedingt eine umfangreiche Anlage und die Verwendung einer Reihe von verschiedenen Maschinen und Einrichtungen; auch ist es durchaus nicht leicht, die Röstung gut und billig durchzuführen, da im abgerösteten Erz kein Eisensulfat vorhanden sein darf, das grosse Verluste an Cyankalium bedingen würde. Dieses Sulfat entsteht nun bei Beginn der Röstung sehr leicht und muss dann im späteren Verlauf der Röstung wieder zersetzt werden. Gelobt wird das Verfahren von Diehl und Günther. Kennzeichnend für das Verfahren ist die Thatsache, dass bei genügender Feinmahlung des Erzes durch die Anwendung von Bromcyan und Cyankalium in Mischung mit einander nicht nur das im Erz frei vorkommende, sondern auch das an Tellur gebundene Gold rasch und vollkommen in Lösung geht. Die Zerkleinerung wird zunächst durch ein Stampfwerk vorgenommen, wobei etwa vorhandenes gröberes Gold auf den Platten des Stampfwerkes amalgamirt wird. Alsdann wird die Pochtrübe über Waschherde gegeben, um daraus die gröberen Pyrite, Telluride und dergleichen zu entfernen; hierauf findet eine hydraulische Klassirung statt, und die genügend feinen Schlämme, welche vom Pochwerk kommen, werden in Absetzkasten eingelassen, während die Sände in Rohrmühlen nachgemahlen werden; das schlammige Rohrmühlenproduct wird dann zu dem Pochwerkschlamm hinzugegeben. Ist somit das ganze Mahlgut nach Entfernung der Concentrate in Schlamm verwandelt, so erfolgt die Behandlung mit Cyankalium und Bromcyan in Agitationsbottichen, und der Schlamm wird alsdann in der Filterpresse weiter verarbeitet. — Die Concentrate kann man gegebenenfalls schmelzen; zweckmässig wird es jedoch meistens sein, sie abzurösten und nach dem Abrösten, wobei das in ihnen enthaltene Gold in den metallischen Zustand übergeführt worden ist, wieder dem zur Verpochung gelangenden Erz hinzuzufügen. Auf diese Weise wird auch in Westaustralien gearbeitet.

Die directe Cyankaliumlaugung nassverpochter Erze in Neu-Seeland bespricht H. Wingate (Berghzg. 1902, 595).

Cyankaliumlaugung unter Sauerstoffzuführung empfiehlt B. W. Begeer (Eng. Min. 73, 630).

Elektrische Fällung bei der Cyankaliumlaugung. Nach Kendall (Eng. Min. 73, 700) fliesst die Lösung, wie sie aus den Filterbottichen, in denen das Erz gelaugt wurde, kommt, langsam durch

eine Filterschicht aus fest aneinander liegenden Kohlenstücken. In der Mitte dieser Packung befindet sich ein poröser, mit Natronlauge gefüllter Cylinder, in den eine Kohlenplatte eintaucht. Diese wird als Anode benutzt, während die Kohlenpackung ausserhalb der Zelle als Kathode dient. Beim Durchgang eines Stromes von 15 Volt Spannung zersetzen sich die Doppelcyanide, welche sich während der Laugung gebildet haben. Das Cyan geht in den Anodenraum, wo es mit der Natronlauge Cyankalium bildet; das Gold scheidet sich als feiner Schlamm auf der Kathode, den Kohlenstücken des Filterbettes, ab. Wenn eine genügende Menge Gold gefällt ist, wird der Anodenraum entleert und die Anode durch eine versilberte graphitirte Kohlenplatte ersetzt. Jetzt lässt man innen und aussen starke Cyankaliumlösung einfliessen, welche das in feiner Form in dem Filterbett abgeschiedene Gold wieder löst. Da gleichzeitig die Stromrichtung umgekehrt wird, wandert das Gold an die Kohlenplatte in die Thonzelle und setzt sich hier metallisch ab.

Cyanidverfahren in Amerika zur Ausnützung Gold und Silber führender Rückstände wird besprochen. Hier mögen folgende Angaben über das Fortschreiten der Auslaugung gemacht werden:

Laugen mit 1proc. Lösung:
Einsatz: 10 t Schlamm, hiervon 60 Proc. thonig und 40 Proc. sandig, 20 t Lösung.

| Stunden | Gold | Silber | Stunden | Gold | Silber |
|---|---|---|---|---|---|
| | Gramm in 1 t | | | Gramm in 1 t | |
| 0 | 21,20 | 39,20 | 5,20 | 6,40 | 14,60 |
| 1,20 | 7,20 | 19,20 | 7,20 | 6,00 | 12,00 |
| 3,20 | 6,00 | 14,40 | 9,20 | 6,00 | 10,40 |

Erreichte Auslaugung: 78,3 Proc. Gold, 73,72 Proc. Silber.

Laugen mit 0,22proc. Lösung.
Einsatz: 5 t Thonschlamm, 15 t Lösung.

| Stunden | Gold | Silber | Stunden | Gold | Silber |
|---|---|---|---|---|---|
| | Gramm in 1 t | | | Gramm in 1 t | |
| 0 | 22,00 | 38,00 | 4,45 | 3,60 | 9,80 |
| 0,45 | 6,20 | 17,00 | 6,00 | 4,00 | 11,20 |
| 2,45 | 5,00 | 13,10 | | | |

Erreichte Auslaugung: 82,73 Proc. Gold, 78,42 Proc. Silber.

Der ganze Erfolg der Arbeit hängt von einer guten Klärung der Trübe ab. Zur Erreichung derselben, sowie zur Abstumpfung der Säuren wurden vor Unterbrechung des Umrührens 2,3 k gelöschten Kalkes auf 1 t Schlamm zugefügt. Um wenigstens 70 Proc. der Lauge klar ablassen zu können, war eine siebenstündige Klärung nothwendig. (Oesterr. Bergh. 1902, 226.)

Die Nasspochcyanidanlage zu Ely wird beschrieben (Eng. Min. 72, 754).

Goldgewinnung aus Seifenlagerstätten. A. Rehwagen (Berghzg. 1902, 477) beschreibt das Verfahren „Procédé Stoop-de Gelder“, welches die Gewinnung des Goldes durch Einführung einer Cyanidlösung in die goldführende Schicht, Wiederherauspumpen derselben aus tiefstgelegenen Punkten und Präcipitation des Goldes aus der

Lösung erreichen will. Voraussetzungen des Verfahrens sind: einmal, dass das Gold (und zwar fein vertheilt) im „gravel" vorkommt; zum andern, dass diese goldführende Schicht auf dem (undurchlässigen) „bedrock" aufliegt und gedeckt ist durch eine sterile impermeable Schicht. Ungünstig sind ausserdem Rinnsale, welche in der Regenzeit viel Wasser abführen und dabei die Ufer inundiren, in der Trockenzeit aber kein Wasser enthalten.

Cyanidlaugung feiner und schlammiger Erze. E. Gobde (Eng. Min. 73, 321) empfiehlt hierfür Laugerei in einem Bottich mit Rührwerk.

Die Staatsmünze von Transvaal beschreibt Terhart (Z. Ingen. 1902, 692). In der Münze zu Pretoria mussten die Goldbarren erst raffinirt werden, da der geringste Gehalt an unedeln Metallen genügt, um Gold spröde und damit zum Prägen unbrauchbar zu machen. Es kamen hauptsächlich zwei Sorten von Rohgold in Betracht, die nach ihrer Gewinnungsart als Chlorinations- und Cyanidgold bezeichnet wurden. Ersteres hatte auf 1000 Th. Metall einen Feingehalt an Gold von 990 bis 997 Th., letzteres einen solchen von 600 bis 850 Th. neben 60 bis 200 Th. Feinsilber. Das Chlorinationsgold wurde auf trocknem Wege durch Einleiten von Chlorgas in das geschmolzene Gold gereinigt, das Cyanidgold auf nassem Wege durch Auflösen in Königswasser und nachheriges Ausfällen des Goldes durch Eisenchlorid. — Zum Ausscheiden durch Chlorgas wurden rd. 30 bis 35 k Rohgold in einem Graphittiegel eingeschmolzen, was annähernd 2 Stunden in Anspruch nahm. Als Schmelzöfen dienten gewöhnliche Zugöfen von quadratischem Querschnitt, die oben durch zwei nach den Seiten verschiebbare Scharmotteplatten geschlossen wurden; als Brennstoff wurde Koks verwendet. In das feuerflüssige Gold wurde dann eine an ihrem unteren Ende abgeschrägte und auf Dunkelrothglut vorgewärmte Thonpfeife eingeführt, die durch einen Gummischlauch und in der Fortsetzung durch ein Bleirohr mit einem Chlorentwickler in Verbindung gesetzt wurde. Damit das Gold nicht verspritzte, wurde es vorher noch mit einer Schicht von geschmolzenem Borax bedeckt und der Graphitdeckel geschlossen. Sobald das Chlor in das Goldbad eingeleitet wird, tritt eine lebhafte Entwickelung weisser Dämpfe ein: es bilden sich flüchtige Chloride der unedeln Metalle. Hört nach 2- bis 3stündiger Chlorination diese Dampfentwickelung auf, so schöpft man eine Goldprobe und prüft sie durch Anhauen und Umbiegen einer Ecke des kleinen Barrens auf Weichheit und Zähigkeit. Genügt die Probe, so wird der Tiegel aus dem Ofen herausgenommen und sein Inhalt in Barrenform ausgegossen. Diese Barren werden auf ihren Feingehalt geprüft und zur Legirung mit Kupfer in die Schmelze gegeben. — Bei Scheidung des Cyanidgoldes durch Königswasser wird das Rohgold eingeschmolzen und durch Zerstäuben des aus dem Tiegel fliessenden Metalles vermittels einer Brause über einem Wasserbade granulirt. Von den getrockneten Körnern werden je 500 g in Kochflaschen von rd. 3 *l* Inhalt gefüllt und mit 1500 cc 26proc.

Salzsäure und 200 cc 55proc. Salpetersäure übergossen. Nachdem die Säure etwa 12 Stunden eingewirkt hat, erwärmt man die Flaschen in einem Sandbade etwa 4 Stunden bis zur Siedehitze. Damit nicht freie Salpetersäure zurückbleibt, die auf das weitere Verfahren schädlich einwirken würde, ist stets ein Ueberschuss an Metall nöthig. Die Lösung wird dann in Porzellantöpfe von etwa 80 *l* Inhalt gegossen und darin zum Abkühlen und Klären über Nacht gelassen. Darauf wird sie mittels Glashebers in andere, 120 bis 130 *l* fassende und zur Hälfte mit Eisenchloridlösung angefüllte Porzellangefässe übergeleitet. Beim Vermischen der beiden Flüssigkeiten scheidet sich das Gold alsbald als körniges Pulver unter Umbildung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid ab. Sobald sich alles ausgefällte Gold auf dem Boden der Gefässe abgesetzt hat, wird die Eisenchloridlösung, um sie wieder in Eisenchlorür zurückzuverwandeln, in Töpfe abgezogen, die mit durchlöchertem Feinblech gefüllt sind. Das Goldpulver wird zur Entfernung von Salzen der unedeln Metalle 3 bis 4 Stunden mit warmem Wasser ausgewaschen, bis letzteres durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht mehr braun gefärbt wird, dann in Leinwandsäckchen gefüllt und unter einer kleinen Druckwasserpresse zu Kuchen geformt, wobei auch das Waschwasser zum grössten Theile entfernt wird. Trotz sorgfältigen Auswaschens enthält dieses Gold jedoch meist noch so viel Verunreinigungen, dass es sich ohne Weiteres nicht zur Verarbeitung eignen würde. Es wird deshalb eingeschmolzen, und auf das Metallbad wird unter beständigem Umrühren so lange Kupferchlorid in Mengen von 10 bis 15 g aufgeschüttet, bis die schon vorher erwähnte Probe auf Weichheit und Zähigkeit genügt, d. h. alle unedeln Metalle in Chloride übergeführt und verdampft sind. — Das bei der Königswasserscheidung mit den überschüssigen Goldkörnern in den Kochkolben zurückbleibende Chlorsilber wird unter Zusatz von Wasser durch Umschütteln von den Goldkörnern losgelöst, gesammelt und dann in verdünnter Schwefelsäure durch Eisen reducirt.

Collodiales Gold und Silber bespricht C. Paal (Ber. deutsch. 1902, 2225 u. 2236).

## Zink.

Zur Abröstung von fein zerkleinertem Sulfiderz behält man nach H. Pape und W. Witter (D. R. P. Nr. 131 886) die feine Zerkleinerung des Sulfiderzes und die Einspeisung desselben in eine hocherhitzte Ofenkammer bei, aber man beschränkt sich nicht auf die Innehaltung einer solchen Temperatur in der letzteren, dass die Oxydation des Erzes gesichert ist, während dasselbe auf den Herd des Ofens niedersinkt, sondern man erwärmt die Verbrennungsluft so, dass in der Verbrennungszone und oberhalb der Sohle des Verbrennungsraumes eine so hohe Temperatur herrscht, dass die flüchtigen Bestandtheile des Erzes, beispielsweise Zink, nicht in den genannten Theilen des Ofens

mitoxydiren können. Das Zink muss dann in Form von Metalldampf bestehen bleiben (vgl. jedoch S. 241) und wird in dieser Form von der Verbrennungsluft und von den daraus entstandenen Gasen aus der Oxydationszone hinausgetragen. Nachdem sich dann die genannten Gase auf ihrem weiteren Wege so weit abgekühlt haben, dass ihre Temperatur die Dissociationstemperatur des Zinkoxydes (? F.) erreicht oder unterschreitet, so wird es den Zinkdämpfen möglich, sich mit dem in den Röstgasen noch vorhandenen Sauerstoff zu verbinden und es entsteht somit in einiger Entfernung von der Oxydationszone des Schwefels eine secundäre Oxydation. Ebenso wie Zink verhalten sich auch andere flüchtige Metalle. Ist bei der secundären Oxydation nicht mehr genügend Sauerstoff zur vollständigen Oxydation der Metalldämpfe vorhanden, so können letztere sogar in Form von Metallstaub niederschlagen. Dadurch nun, dass die nicht flüchtigen Metalle mit dem Schwefel an einer Stelle oxydiren, welche räumlich von derjenigen Stelle entfernt ist, an welcher die flüchtigen Metalle oxydiren, kann man die betreffenden Oxyde gesondert von einander erhalten. Im Verbrennungsraum können nämlich nur die Oxyde der nicht flüchtigen Metalle aus der Verbrennungszone niedersinken und die Oxyde der flüchtigen Metalle können sich erst hinter dem Verbrennungsraum absetzen, weil sie sich überhaupt erst hinter der Oxydationszone des Schwefels und der nicht flüchtigen Metalle bilden. — Die Oxyde der nicht flüchtigen Metalle sinken grösstentheils auf die Sohle des Verbrennungsraumes nieder; ein geringer Theil wird indessen noch mit den Röstgasen weitergeführt und fällt in der hinter dem Ofen liegenden Staubsammelkammer nieder, in welcher die Oxyde der flüchtigen Metalle gleichzeitig sich niederschlagen.

Zur Abkürzung der Röstzeit für zinkhaltige sulfidische Mischerze setzt J. C. Clancy und L. W. Marsland (D. R. P. Nr. 133 805) Bleisulfat zu. Das Erz wird mit dem Bleisulfat in einem Hasenclever-Muffelofen oder einem Flammofen geröstet. Die Erzmischung wird über den Herd in einer etwa 5 cm dicken Schicht ausgebreitet und wird, sobald dunkle Rothglut erreicht ist, von Zeit zu Zeit umgerührt, damit alle Theilung der Wirkung der erhitzten Gebläseluft ausgesetzt werden. Sobald die erste Partie geröstetes Erz herausgezogen ist, wird das zurückbleibende Erz nach der Feuerbrücke zu vorgeschoben, während der leer gewordene Raum am Fuchs mit einer frischen Ladung von rohem Erz beschickt wird. Diese Entleerung oder Neubeschickung erfolgt etwa alle 1 bis 2 Stunden, je nach der Natur des Erzes und der Häufigkeit des Umrührens. Auf seinem Weg vom Fuchs zur Feuerbrücke ist das Erz einer allmählich zunehmenden Hitze von etwa 500° bis 800° ausgesetzt; es darf jedoch keine Verflüchtigung des Bleies oder des zugesetzten Bleisulfats eintreten. Das in der Nähe der Feuerbrücke befindliche Erz wird bei etwa 700° teigig und muss vollständig durchgerührt werden, damit der Sauerstoff der erhitzten Gebläseluft Zutritt findet. Wenn die teigige Beschaffenheit verschwunden

ist, wird das Erz aus dem Ofen zwecks weiterer Behandlung herausgenommen. — Wie Versuche gezeigt haben, findet eine rasche Zersetzung der Zinkblende durch das Bleisulfat statt. Letzteres spaltet bei einer Temperatur von 600° bis 650° Schwefelsäureanhydrid ab, welches sich mit dem Schwefel der Zinkblende zu Schwefeldioxyd verbindet. Dieses wird durch den Zug des Ofens nach einer am Fuchs angeordneten Schwefelsäurekammer geleitet und in Schwefelsäure verwandelt. — Bei hoher Temperatur wird das Erz ebenfalls gepulvert und mit Bleisulfat gemengt. Ferner werden etwa 20 Th. Kalk auf 80 Th. Erz zugesetzt und das Ganze in einem Hasenclever-Muffelofen oder in einem gewöhnlichen Flammofen für Erzröstung, der in der Nähe der Feuerbrücke eine Aushöhlung oder Pfanne zur Aufnahme des hoch zu erhitzenden Erzes besitzt, auf etwa 950° bis 1500° erhitzt.

Zur Verarbeitung sulfidischer Mischerze wird nach G. de Bechi (D. R. P. Nr. 133 321) das Erz zur Erzielung grösster Gleichmässigkeit zunächst gepulvert mit der nöthigen Menge von Kochsalz oder anderen Alkali- oder Erdkalichloriden vermengt und alsdann zu Steinen von passender Grösse gepresst. Mit diesen Steinen wird der Schachtofen beschickt; der zur Erzielung der nöthigen Hitze erforderliche Brennstoff wird dem Ofen entweder in halber Höhe in fester Form oder von unten gasförmig zugeführt. Die Luftzufuhr wird in solcher Weise geregelt, dass im unteren Theile des Ofens reducirende, im oberen Theile aber oxydirende Verbrennung stattfindet. Im oberen Theile des Ofens findet unter dem Einfluss der heissen, aus dem unteren Theile des Ofens aufsteigenden Gase und der ausserdem überschüssig zugeführten Luft eine chlorirende Röstung der Erzbeschickung statt; die Temperatur ist so hoch, dass das gebildete Chlorzink mit einem Theile der Chloride der übrigen Metalle verdampft und von dem Gasstrom fortgeführt wird. Durch Waschen mit Wasser wird aus diesen Gasen das Chlorzink sowie die ebenfalls darin enthaltene Säure herausgelöst und eine Flüssigkeit gewonnen, aus welcher sich das mitgerissene Blei als schwerlösliches Bleichlorid, theilweise auch als Sulfat abscheidet und durch absichtlichen Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt werden kann, während die bleifreie Lösung in bekannter Weise auf Zink weiter verarbeitet wird. Das bis zur Mitte des Ofens niedergesunkene, von Zink grösstentheils befreite Röstgut fällt nunmehr den im unteren Theile des Ofens vorherrschenden reducirenden Wirkungen des überschüssigen Brennstoffes anheim.

Verfahren zur Herstellung einer Zinksulfatlösung aus sulfidischen Mischerzen von J. W. Worsey und J. H. Lacashire (D. R. P. Nr. 135 056) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die in bekannter Weise entschwefelten und in ein Sulfatgemenge übergeführten Erze unter Zusatz von Aetzkalk und Natriumnitrat in einem Muffelofen röstet. Der Zusatz von Natriumnitrat und Aetzkalk beschleunigt die gewünschte Umwandlung bez. Austreibung der dem Zinksulfat beigemengten anderen Sulfate. Dabei geht das Natriumnitrat selbst in Natriumsulfat über. Nach beendetem Rösten, welches man

durch fortdauerndes Umrühren unterstützt, wird die Masse mit viel Wasser behandelt, wobei sich eine schwache Natriumsulfatlösung bildet, welche ihrerseits die Lösung des Zinksulfats beschleunigt und erleichtert. Eisen, Silber, Gold und andere Substanzen bleiben dabei ungelöst.

Verfahren zur Verhüttung von zusammengesetzten Schwefelerzen, insbesondere von bleireichen Zinkerzen durch Brikettiren mit einer bei der nachfolgenden Abdestillation des Zinks kokenden kohlenstoffhaltigen Masse von H. F. Kirkpatrik-Picard (D. R. P. Nr. 133 688) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Erze, zwecks Vermeidung einer vorgängigen Röstung, vor dem Brikettiren mit einem den Schwefel abspaltenden und bindenden Stoff vermischt werden:

$$ZnS + CaO + C = Zn + CaS + CO$$
$$PbS + CaO + C = Pb + CaS + CO$$
$$4\,ZnS + 2\,Fe_2O_3 + 6\,C = 4\,Zn + 4\,FeS + 6\,CO.$$

Schlesischer Zinkdestillirofen von R. v. Zelewski (D. R. P. Nr. 126 998) ist dadurch gekennzeichnet, dass die wagrechte Ofensohle nach den Aussenseiten gebrochen ist, zu dem Zwecke, die Vorderenden der Muffeln frei lagern zu können und hierdurch ein Umspülen derselben durch die Feuergase zu ermöglichen. Die Ofensohle wird z. B. von *a* bis *e* (Fig. 78) vertieft, bei *f* wird die Muffel durch ein Scharmottestück gestützt.

Ballonanordnung für Zinkmuffelöfen. Nach G. Nerlich (D. R. P. Nr. 135 576) wird die Eingangsöffnung *d* (Fig. 79) von der Stirnwand nach der unteren Fläche des Ballons *a* verlegt. Die aus

Fig. 78.

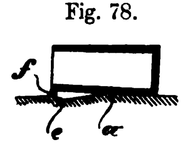
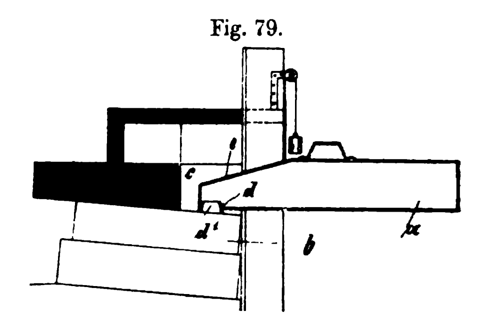



Fig. 79.



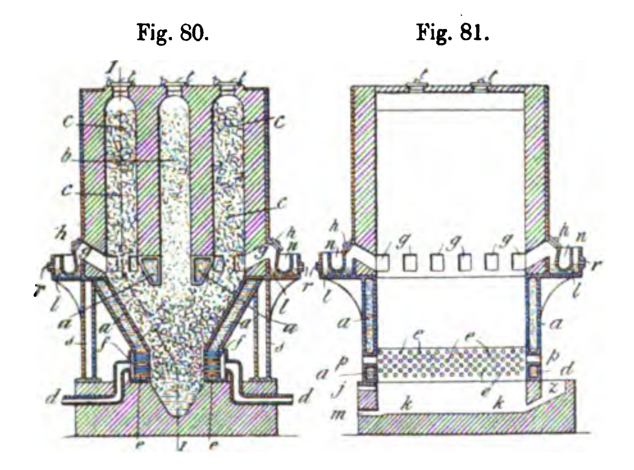

der oberen Vorlage *b* strömenden Gase nehmen mithin ihren Weg nach dem Ballon in senkrechter Richtung aufwärts, wodurch die in der oberen Tube $d^1$ sich bildenden festen Theile dieselbe nicht verziehen können, sondern in Folge ihrer Schwere in die Vorlage herunterfallen müssen, was bei der jetzigen Anordnung des Ballons nicht geschieht. Hierdurch wird die Spurarbeit erspart; sämmtliche Oeffnungen im Ballon münden in die Abzugsrösche, und daher ist ein Entweichen der Gase in den Arbeitsraum unmöglich gemacht.

Beseitigung des Bleies aus bleioxydhaltigen Zinkdämpfen. Nach E. H. Hopkins (D. R. P. Nr. 137 005) wird das in der gewöhnlichen Weise durch Rösten der geschwefelten Erze gewonnene

Gemenge von Blei- und Zinkoxyd mit einer Menge Steinkohle oder anderen kohlenstoffhaltigen Materials vermengt, welche ausreicht, die Oxyde zu reduciren (und zu verhindern, dass das nachher gewonnene Blei die Retorten angreife), und in gewöhnlicher Weise in Retorten der Destillation unterzogen. Die zu verwendende Menge Kohlen hängt von der Beschaffenheit des Erzes ab. Die dabei gebildeten Destillationserzeugnisse werden aber beim Austritt aus der Retorte durch ein Filter von weissglühender Kohle geleitet; die von den Zinkdämpfen mitgerissenen Bleioxyde werden in dem weissglühenden Kohlenfilter zu Blei reducirt, welches in dem Filter oder Retorte zurückbleibt, während das Zink abzieht und somit rein gewonnen werden soll.

Zinkschachtofen. Nach J. Armstrong (D. R. P. Nr. 132 139) ist der Ofen (Fig. 80 u. 81) unten mit einem Wassermantel *a* umgeben. Der obere Theil des Ofens hat drei Abtheilungen, die für gewöhnlich oben durch Einfülldeckel *t* geschlossen sind. Die mittlere Abtheilung *b*

Fig. 80. Fig. 81.



wird mit einer Mischung aus 100 Th. gerösteten Erzes und ungefähr 50 Th. Kohle beschickt, während die Abtheilungen *c* auf jeder Seite mit Koks oder Anthracit angefüllt werden. Dieser Ofen ist seinem Grundriss nach quadratisch oder rechteckig; indessen kann er auch rund oder anders geformt sein, wobei die Kammer *b* von einer Reihe von Kammern *c* umgeben ist. Die Rohre *d* für die Gebläseluft münden in eine Reihe von Ofenformen *e* ein, welche durch den Wassermantel *f* hindurchgehen und die Gebläseluft unter gelindem Druck auf eine sehr ausgedehnte Fläche richten. Aus den äussern Abtheilungen sinkt der Brennstoff immer tiefer, bis er vor die Ofenformen *e* tritt, wo er von dem Wind getroffen wird und zu Kohlendioxyd verbrennt. Dieses gelangt auf seinem weiteren Wege durch weissglühenden Brennstoff und wird hier in Kohlenoxyd verwandelt. Ein Theil dieses Kohlenoxydgases gelangt dann gegen die Mitte des Ofens und in innige Berührung mit der niedersinkenden

Beschickung, auf welche jenes Gas reducirend einwirkt. Die sich hierbei (vgl. jedoch S. 241) bildenden Zinkdämpfe und Kohlensäure steigen aufwärts durch die weit heisseren, aus den Abtheilungen *c* hinabsinkenden Brennstoffsäulen. Hierbei wird die Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandelt, während die Zinkdämpfe durch die Oeffnungen *g* in den Condensator gelangen, der hier z. B. syphonartig gestaltet und mit flüssigem Metall angefüllt ist, welches durch ein Kühlmittel in *n* hinreichend kühl gehalten wird, so dass das Metall nur ein wenig über seinem Schmelzpunkte gehalten wird. — Andere Metalle, welche die Zinkerze ständig begleiten, wie Kupfer, Blei, Eisen, Zinn, Silber, Gold u. dgl., die sich nicht leicht verflüchtigen, werden gleichfalls reducirt und sammeln sich entweder in metallischer Form oder als Leche in dem Sumpf *k* an dem unteren Theile des Ofens an. Hier sind Ablassöffnungen für das Metall bei *m* und *x* vorgesehen, während die Schlacke durch eine Oeffnung *j* entfernt werden kann.

Das Verfahren zum Verdichten von Zinkdämpfen von G. de Laval (D. R. P. Nr. 137 347) besteht darin, dass die entwickelten metallischen Dämpfe, von denen angenommen wird, dass sie mit Kohlenoxyd gemischt seien, von gekühltem Kohlenoxydgas oder einem anderen indifferenten Gas beeinflusst werden, welches in einer ausreichenden Menge in den Verdichtungsraum eingeblasen wird, wo es den Metalldämpfen begegnet und sich mit denselben mischen kann. Die Metalldämpfe werden hierdurch bis zur Verdichtungstemperatur abgekühlt und in ein feines Metallpulver verwandelt, welches auf den Boden des genannten Raumes niederfällt, wo es aufgesammelt und zum Zusammenschmelzen herausgenommen werden kann. Das die Verdichtung bewirkende Kohlenoxydgas wird weggeleitet, abgekühlt und aufs Neue zur Verwendung gebracht. Diese Abkühlung geschieht in einem Kühlraum, der mit dem Verdichtungsraum verbunden ist.

Destillationsverfahren zur Gewinnung von reinem, insbesondere zinkfreiem Cadmium von R. Biewend (D. R. P. Nr. 132 142) ist dadurch gekennzeichnet, dass cadmiumhaltige Zinkerze, welche einen zur Reduction des Cadmiums genügenden Gehalt an Eisencarbonat, Mangancarbonat oder Bitumen, oder an mehreren dieser Stoffe zugleich haben, der Destillation ohne Zuschlag unterworfen werden. Sind aber die cadmiumhaltigen Zinkerze zu arm an den genannten Reductionsmitteln oder handelt es sich um die Verhüttung von Zink und Cadmium enthaltenden Nebenerzeugnissen oder Abfällen, wie Flugstaub, Zinkstaub von der Zinkdestillation, zinkischer Rauch und Ofenbruch von dem Eisenhochofen u. dgl., so sind dieselben in der Muffel oder einem anderen geeigneten Gefässe unter Zuschlag der erforderlichen Menge eines der nachbenannten Reductionsmittel der Destillation auf Cadmium zu unterziehen. Enthält das auf Cadmium zu verarbeitende Gut, wie es bei zinkhaltigem Flugstaub und dem Zinkstaub mehr oder weniger der Fall ist, metallisches Zink in feiner Zertheilung, so ist dieses vor dem Zusatze des Reductionsmittels durch schwaches Glühen bei Luftzutritt zu oxy-

diren. Während man bei der üblichen Art der Cadmiumgewinnung aus dem Rohstoff, als welcher cadmiumreicher Zinkstaub und Flugstaub zu dienen pflegen, nur durch wiederholte Destillation unter allmählicher Anreicherung an Cadmium ein einigermaassen zinkarmes Metall zu erzeugen im Stande ist, gelingt dieses mit Hilfe der vorgeschlagenen Reductionsmittel gleich bei der ersten Destillation. Ausser den bereits genannten Carbonaten des Mangans und Eisens eignet sich als Reductionsmittel metallisches Eisen; ferner die durch Glühen der Carbonate bei Luftabschluss darstellbaren niederen Oxyde des Eisens und Mangans ($Fe_6O_7$ und MnO). Den Carbonaten des Eisens und Mangans und den Oxalaten gegenüber gewähren metallisches Eisen und das niedere Ferroferrioxyd ($Fe_6O_7$) den Vortheil, dass keine Kohlensäure entsteht, die Destillation vielmehr ohne jede (mit Metallverlusten verbundene) Gasentwickelung verläuft. Um das Eindringen von Sauerstoff durch die Wände der Scharmottemuffeln zu vermeiden, das bei dem neuen Verfahren grössere Nachtheile zur Folge haben könnte, als bei der Destillation mit Kohle, empfiehlt Biewend, cadmiumreiche Oxyde wieder in den früher gebräuchlichen eisernen Muffeln zu destilliren. Die Wirkungsweise der am meisten zu empfehlenden eisenhaltigen Reductionsmittel ergibt sich aus nachstehenden Formeln:

1. Für metallisches Eisen:

$$6\,Fe + 8\,CdO = 2\,Fe_3O_4 + 8\,Cd.$$

2. Für Ferrooxalat:

$$6\,FeC_2O_4 + 8\,CdO = 2\,Fe_3O_4 + 12\,CO_2 + 8\,Cd.$$

3. Für Spatheisenstein:

$$6\,FeCO_3 + 2\,CdO = 2\,Fe_3O_4 + 6\,CO_2 + 2\,Cd.$$

4. Für oxydulreichstes Eisenoxyd:

$$Fe_6O_7 + CdO = 2\,Fe_3O_4 + Cd.$$

Elektrolytische Gewinnung von Zink. Nach Angabe der Société des piles electriques (D. R. P. Nr. 118 676) ist es bei der elektrolytischen Gewinnung des Zinks mit Verwendung von löslichen Metallanoden äusserst wichtig, zu verhindern, dass die Zinksalzlösung an der Kathode durch Spuren des die Anode umgebenden Metallsalzes verunreinigt werde; sobald nämlich dies stattfindet, gestaltet sich der Zinkniederschlag sofort locker und schwammig und die Elektrolyse muss unterbrochen werden. Es werden Metallanoden empfohlen, welche von den Kathoden durch zwei poröse Scheidewände getrennt sind, so dass zwischen den beiden Scheidewänden durch stetes Zu- und Abführen einer gut elektrisch leitenden Flüssigkeit eine Strömung hervorgerufen wird, welche jede Vermischung der in dem Anoden- und Kathodenraum befindlichen Salzlösungen verhindert. (Vgl. J. 1901, 276.)

Verfahren zur Gewinnung von Zink von C. Casoretti (D. R. P. Nr. 129 889) ist dadurch gekennzeichnet, dass das erforderlichenfalls geröstete, mit Reductionsmitteln gemischte Erz zunächst in Muffeln bis zur Destillationstemperatur des Zinkes erhitzt und dann eine weitere Erhitzung durch eine elektrische Heizvorrichtung erfährt, zum

Zwecke, eine rasche und ununterbrochene Destillation des Zinkes zu erzielen.

Gewinnung von Zink und Erdalkalisulfid. Wenn man nach H. M. Taquet (D. R. P. Nr. 137 004) ein Gemenge von Zinkoxyd, Erdalkalisulfat und Kohle oder ein Gemenge von Zinksulfat, Erdalkali und Kohle der Destillation unterwirft, so erhält man Erdalkalisulfid, während das Zink abdestillirt:

$$ZnSO_4 + CaO + 5\,C = Zn + CaS + 5\,CO$$

oder

$$ZnO + CaSO_4 + 5\,C = Zn + CaS + 5\,CO.$$

Galmeierze, die reich an Kalk, Baryt oder Strontian sind, werden mit Zinksulfat gemischt, so dass in Folge doppelter Umsetzung Zinkoxyd und Erdalkalisulfat gebildet wird:

$$ZnSO_4 + CaO = ZnO + CaSO_4.$$

Verfahren zur Verarbeitung von zink- und kieselsäurehaltigen Stoffen im elektrischen Ofen von A. Dorsemagen (D. R. P. Nr. 128 535) ist dadurch gekennzeichnet, dass das in bekannter Weise mit Kohle gemischte Silicat unter gleichzeitiger Abscheidung des Zinks bis zur Bildung von Siliciumcarbid erhitzt wird. Dabei soll für die Gewinnung des Zinks nur so viel elektrische Energie zu dem gewöhnlichen Siliciumcarbidprocesse mehr hinzugegeben werden, als sie im Wesentlichen der Reaction $ZnO + C = Zn + CO$ entspricht, unter Ersparung der grossen Wärmemengen, die sonst die Zinkdestillation als solche erfordert.

Gewinnung von Zink, Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt aus schwefelhaltigen Erzen oder Hüttenproducten von F. Darmstädter (D. R. P. Nr. 132 205) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Erz oder dgl. entweder nach Zugabe solcher oxydischer Verbindungen, wie z. B. Eisenoxyd, Calciumoxyd, Aluminiumoxyd u. s. w., die sich mit dem Schwefelmetall unter Bildung von Metalloxyd in der Wärme umzusetzen vermögen oder, falls das Erz derartige Verbindungen bereits enthält, für sich im elektrischen Ofen niedergeschmolzen wird. — Bei Verwendung des elektrischen Ofens kann man statt Eisenoxyd auch andere oxydische Zuschläge mit dem gleichen Erfolg verwenden. Mischt man z. B. die Blende mit Kalk und Kohle, so entsteht Schwefelcalcium als flüssige Schlacke, während Zink überdestillirt. Einen ähnlichen Erfolg erzielt man, wenn man andere oxydische Stoffe, wie Thonerde, Magnesia, Kieselsäure, und andere Metall- oder Metalloid-Oxyde oder deren Verbindungen als Zuschläge verwendet. So eignen sich z. B. sehr gut viele natürliche Gesteine, wie Feldspath u. dgl. Enthält die Blende viel oxydische Gangart, so ist unter Umständen gar kein weiterer Zuschlag nöthig, ausser Kohle, um das Zink abzutreiben. Gibt man gleichzeitig mit der Blende oxydisches Zinkerz in den Ofen, so wird dasselbe mit reducirt. — Erhitzt man die Blende ohne Kohlenzusatz nur mit Zuschlägen der genannten Art bez. beim Vorhandensein der geeigneten Gangart ganz für sich im elektrischen Ofen, so findet durch Einwirkung

der oxydischen Substanzen eine Umwandlung in Zinkoxyd statt. Das letztere kann man dann auf hüttenmännischem oder elektrochemischem Wege, nass oder trocken, zu metallischem Zink verarbeiten oder zur Herstellung beliebiger Zinkverbindungen benutzen. — In gleicher Weise wie Zinkblende kann man auch andere schwefelhaltige Erze bez. Erzgemische und Hüttenproducte verarbeiten, z. B. die schwefelhaltigen Verbindungen des Bleies, Kupfers, Nickels, Kobalts, Antimons u. s. w. Bei Behandlung mit oxydischen Zuschlägen und Kohle können die betreffenden Metalle entweder in flüssigem Zustande gewonnen oder als Dämpfe abgetrieben werden. Unter Umständen ist bei derartiger Verarbeitung von Gemengen verschiedener Metallverbindungen gleichzeitig eine Trennung der einzelnen Metalle möglich. Hat man z. B. ein Gemenge von Zink- und Kupferverbindungen, so kann man die Temperatur des elektrischen Ofens so reguliren, dass metallisches Zink überdestillirt, während geschmolzenes Kupfer zurückbleibt bez. abgestochen wird. — Das Verfahren eignet sich u. a. auch zur Verarbeitung von Kupfer- und Nickelsteinen, aus denen man in einer Operation metallisches Kupfer und Nickel bez. eine Legirung von beiden erhalten kann.

Verfahren zum Raffiniren und Giessen von Zink von E. Herter (D. R. P. Nr. 132 141) ist dadurch gekennzeichnet, dass zwecks Ersparung der Umschmelzkosten unter gleichzeitiger Erhöhung der Betriebssicherheit und der Leistungsfähigkeit die ganze Ofenerzeugung in eine gemeinsame Giesspfanne abgestochen wird, in welcher sie so lange verbleibt, bis die das Rohzink verunreinigenden Metalle sich ausgeschieden haben.

Verfahren zum Aufschliessen gemischter Erze mittels concentrirter Schwefelsäure zwecks Erzeugung löslichen Zinksulfats der Societa di Monteponi (D. R. P. Nr. 137 769) ist dadurch gekennzeichnet, dass 2 Mol. concentrirter Schwefelsäure kalt zur Einwirkung gebracht werden, wobei der Schwefel des Metallsulfids frei wird. Die besten Resultate werden erzielt, wenn concentrirte Schwefelsäure von 66° verwendet wird, welche auf das fein gemahlene Erz energisch unter Wärmeentwickelung einwirkt, nach der Formel:

$$MeS + 2\,H_2SO_4 = MeSO_4 + 2\,H_2O + SO_2 + S.$$

Jedes Mol. Schwefel erfordert 2 Mol. Schwefelsäure, wobei der Schwefel der Erze frei wird und 1 Mol. schweflige Säure entwickelt wird. Bei Verwendung von schwächerer Schwefelsäure geschieht die Reaction unvollkommen, und es bildet sich Schwefelwasserstoff neben der schwefligen Säure, was für die Zurückgewinnung der Schwefelsäure unvortheilhaft ist. — Will man den frei gewordenen Schwefel und das zufällig vorhandene Arsen vertreiben, so muss man die sulfatisirte Masse entweder in geschlossener Muffel erwärmen oder einfach in einem Flammofen gelind rösten, um entweder Schwefel oder schweflige Säure zu erzeugen. Im letzten Falle wird die schweflige Säure mit derjenigen

der ersten Behandlung zu Schwefelsäure verarbeitet, um weitere Posten Erze aufschliessen zu können. — Bei der Röstung kann auch das Eisensulfat ganz oder theilweise zersetzt werden, wobei aber bei Vorhandensein von Kupfer das Kupfersalz auch theilweise zerstört und unlöslich gemacht wird. — Sind die Erze auf diese Weise aufgeschlossen, so lässt sich alles Zink als Sulfat mittels Wasser herauslaugen, während alles Blei, Silber, Gold und Antimon als Rückstand verbleibt. Eisen und Kupfer gehen ebenfalls in Lösung über, wenn die Sulfate nicht geröstet worden sind und die Luft die Eisensalze nicht höher oxydirt hat; sonst bleibt immer ein Theil oder alles Eisen mit dem Blei zurück, je nachdem die sulfatisirten Erze vor dem Auslaugen an der Luft verwittert worden sind oder nicht.

Zur Aufschliessung von Zink und Baryum haltigen Schlacken will die Chemische Fabrik Marienhütte (D. R. P. Nr. 133 687) die Schlacke mit Chlormagnesium glühen, zur Bildung von Chlorzink und Magnesiumsulfat.

Aufschliessen zinkhaltiger Schlacken. Nach Angabe der Chemischen Fabrik Innerste-Thal (D. R. P. Nr. 128 919) enthält die Harzer Kupferschlacke wesentlich

$$\left.\begin{matrix} ZnS \\ BaS \\ FeS \end{matrix}\right\} SiO_2.$$

Um diese Verbindung (? F.) zu lösen und die zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken für weitere Verarbeitung aufzulockern, lässt man die feurigflüssigen Schlacken in einen Ueberschuss von Kalkhydrat laufen und rührt von Zeit zu Zeit damit um. Es soll dabei folgende Reaction eintreten:

$$\left.\begin{matrix} ZnS \\ BaS \\ FeS \end{matrix}\right\} SiO_2 + CaO = \left.\begin{matrix} CaS \\ BaS \\ FeS \end{matrix}\right\} SiO_2 + ZnO.$$

Der entweichende Wasserdampf wirkt auflockernd für die Schlacken. Das im Ueberschuss angewendete Kalkhydrat wird vor dem Mahlen und der weiteren Verarbeitung der Schlacken durch Absieben von denselben getrennt. (Vgl. J. 1901, 275.)

Reduction von Zinkoxyd. O. Boudouard (Ann. chim. 24, 74) mengte Zinkoxyd innig mit einem Ueberschusse von Holzkohle, die zuvor in einem Chlorstrome auf Rothglut erhitzt worden war. Mit dem trockenen Gemenge füllte er einen Porzellankolben an und erhitzte ihn auf höhere Temperaturen. Die entweichenden Gase wurden analysirt. Die Erhitzungstemperaturen wurden mittels eines geaichten Le Chatelier'schen Pyrometers gemessen. Bei 800° erhielt er zunächst eine mässige Gasentwickelung, die nach einiger Zeit weiteren Erhitzens gänzlich aufhörte. Zwischen 800° und 1100° entwickelte sich während eines Zeitraumes von 2 Stunden weiter keine irgend nachweisbare Menge von Gas. Erst gegen 1125 bis 1150° entstand eine regelmässige Gas-

entwickelung, und zwar enthielt das entweichende Gas im Durchschnitt dreier Versuche,

99 Volumprocent CO und
1 „ $CO_2$.

Diese Zahlen entsprechen den Beobachtungen in der Zinkhüttenpraxis; so ermittelte F. Fischer (J. 1880, 186) in den Gasen, welche aus den Röhren der Zinkdestilliröfen in Letmathe entwichen, neben etwas Wasserstoff und Stickstoff und theilweise Spuren von $CH_4$, während des eigentlichen Destillationsverlaufes nur 0,5 bis 1 Proc. Kohlensäure, $CO_2$, in den Gasen aus der unteren, stärker erhitzten Röhrenreihe sogar nur 0,11 Proc. $CO_2$; das übrige war Kohlenoxydgas. Zwei Gasproben aus Muffeln in Münsterbusch enthielten gleichfalls nur 0,09 und 0,11 Proc. $CO_2$. — Es stellt sich also nach Boudouard das natürliche Gleichgewicht[1]) bei der Temperatur um 1130° ein bei 1 Volumprocent $CO_2$ und 99 Volumprocent CO. Das Ergebniss der Reactionen wird qualitativ durch die Formeln angedeutet:

$$ZnO + C = Zn + CO \text{ und}$$
$$ZnO + CO = Zn + CO_2.$$

Da nun metallisches Zink schon bei einer Temperatur von gegen 930° siedet, so folgt nach Boudouard, welcher die Reductionstemperatur des Zinkoxydes zu über 1100° ermittelte, die bekannte Thatsache, dass das bei der Reduction des Zinkoxydes gewonnene metallische Zink sich sogleich während der Reduction selbst verflüchtigt und daher in kühleren Vorlagen aufgefangen werden muss. (Berghzg. 1902, 267.) Dagegen enthält das bei der Reduction von Kupferoxyd mit Kohle bei 445° entweichende Gas 99 Proc. Kohlensäure und nur 1 Proc. Kohlenoxyd.

Silberverluste beim Rösten von Zinkblende in Etagen-Röstöfen bestimmte C. Sander (Z. angew. 1902, 353). Die Erze hatten folgende proc. Zusammensetzung:

| | Zink | Schwefel | Blei | Eisen | Kalk | Magnesia | Schwerspath | Quarz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 31,00 | 22,26 | 7,50 | 4,25 | 1,60 | 0,65 | 24,50 | 2,75 |
| 2 | 41,80 | 27,40 | 4,00 | 3,00 | 1,40 | 0,80 | 10,55 | 10,20 |
| 3 | 43,93 | 24,95 | 7,35 | 5,20 | 0,10 | 0,15 | — | 15,46 |
| 4 | 47,50 | 33,26 | 2,15 | 13,60 | — | 1,20 | — | 1,14 |
| 5 | 42,60 | 29,07 | 8,75 | 7,50 | 0,12 | 1,10 | — | 10,00 |

Aus der letzten Spalte der folgenden Tabelle ist ersichtlich, dass die Verluste an Edelmetall bei den 5 untersuchten Erzen fast gleich gross sind, obschon letztere in 2 verschiedenen Röstanstalten entschwefelt

1) Wie weit die Reaction $ZnO + CO = Zn + CO_2$ stattfindet, müsste durch einen besonderen Versuch nachgewiesen werden (vgl. S. 148), da möglicherweise der Vorgang durch $2 ZnO + C = Zn_2 + CO_2$ und dann $CO_2 + C = 2 CO$ zu erklären ist. F.

wurden. Man wird nicht behaupten, dass die Einbusse an Silber überall, bei jedem Erze und Silbergehalte wie bei den vorliegenden Blenden 10 bis 12 Proc. des gesammten Silbers beträgt, denn sie hängt besonders von der Temperatur ab, die im Röstofen herrscht. Die Verluste sind hauptsächlich auf Verflüchtigung des bei der Röstung gebildeten metallischen Silbers zurückzuführen und deshalb kann man annehmen, dass dieselben um so grösser sind, je höher die Temperatur des Röstofens ist. Der Flugstaub

| | Röstverlust | Silbergehalt der Blenden | | Auf 100 g Ag gingen verloren in |
|---|---|---|---|---|
| | | roh | geröstet | |
| | Proc. | g p. t | g p. t | g |
| 1 | 10,50 | 340 | 335 | 11,77 |
| 2 | 10,05 | 413 | 410 | 10,68 |
| 3 | 11,25 | 230 | 227,5 | 12,15 |
| 4 | 12,70 | 324,5 | 330 | 11,22 |
| 5 | 12,00 | 375 | 375 | 12,00 |

enthielt Silber und Blei.

Verhüttungsversuche mit einer Schwerspath haltigen Blende von K. Sander (Berghzg. 1902, 465) ergaben, dass Schwerspath keine Zinkverluste veranlasste.

Elektrolytisches Niederschlagen und gleichzeitiges Verdichten von Zink. Nach L. Mond (D. R. P. Nr. 134 862) wird das Verdichten des Zinkniederschlags bewirkt durch die Verwendung gegenseitig einen Druck auf einander ausübender, walzenförmiger Kathoden. Einer oder mehreren der Kathodenwalzen wird während der Drehung noch eine in Richtung der Achse hin- und hergehende Bewegung ertheilt, zu dem Zwecke, neben der Druckwirkung noch eine andauernde schleifende Wirkung auf den Niederschlag auszuüben. — Das Verfahren wird gelobt (Electr. and Metall. 2, 52).

Die elektrolytische Zinkindustrie steckt nach Danneel (vgl. S. 219) immer noch in den Kinderschuhen, an den meisten Werken ist der Betrieb wieder eingestellt worden. So soll auch die elektrolytische Zinkgewinnung in Friedrichshütte in Schlesien (S. 219) aufgegeben werden. Neuerdings sollen in Bockenheim und Frankfurt mit einem Verfahren von Strzoda günstige Resultate erzielt werden; das dürfte abzuwarten sein. — Dazu bemerkt L. Höpfner (Z. Elektr. 1902, 243), nach dem Verfahren von C. Höpfner erreichte die Production bei Brunner, Mond & Cp. in Winnington bis zum 30. April 1901 die Höhe von 1663 t seit Beginn des Betriebes, wobei rund 5000 t Chlorkalk als Nebenproduct erhalten wurden, und beträgt zur Zeit den Tag etwa 3 t Zink und 9 t Chlorkalk.

Zur elektrolytischen Zinkgewinnung will S. Sadtler (Trans. Am. Electr. 1, 141) durch Elektrolyse von Kochsalz Hypochlorit erzeugen, mit diesem Zink oder Zinkblende lösen und die entstehende

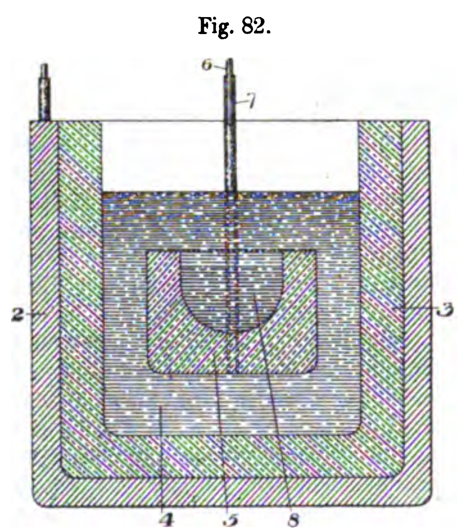
Natriumzinkatlösung zerlegen, wobei Zink abgeschieden wird und gleichzeitig Chlor wieder frei wird, um Hypochlorit zu bilden. Es soll ein Diaphragma aus präparirtem Aluminiumsilicat zur Verwendung kommen, die Spannung soll 2,5 V., die Stromdichte 50 A. auf 1 qm betragen. (?)

## Aluminium.

Reinigung von Aluminium. Wenn nach Angabe der Pittsburgh Reduction Comp. (D. R. P. Nr. 133909) unreines Aluminium in geschmolzenem Zustande als Anode in einer elektrolytischen Zelle, besonders in einer solchen, deren Elektrolyt aus geschmolzenem Fluoraluminium und dem Fluorid eines elektropositiveren Metalls als Aluminium besteht, benutzt wird, scheidet sich beim Hindurchleiten eines elektrischen Stromes reines Aluminium an der Kathode ab. Dieses findet darin seine Erklärung, dass Aluminium in den gewöhnlichen Sorten unreinen Aluminiums das am leichtesten oxydirbare Element vorstellt, so dass, wenn der Strom an der Kathode Aluminium, an der Anode Fluor in Freiheit setzt, das Aluminium grössere Verwandtschaft zum Fluor zeigt, als seine gewöhnlichen Verunreinigungen (Silicium, Eisen und Kupfer) und somit nur das Aluminium an der Anode vom Fluor angegriffen wird, dagegen seine Verunreinigungen unverändert bleiben. Enthält hingegen die Aluminiumanode Verunreinigungen, wie Magnesium, Natrium oder Kalium, d. h. Metalle, die eine grössere Verwandtschaft wie Aluminium zum Fluor besitzen, so werden diese zwar von dem Bad aufgelöst, aber nicht an der Kathode abgeschieden, da ihre Fluoride weniger leicht als Aluminiumfluorid durch den elektrischen Strom zersetzt werden. Durch dieselben würde also höchstens etwas im Bade befindliches Aluminiumfluorid zersetzt. Die Wirkung dieser aus unreinem Aluminium bestehenden Anode der elektrolytischen Zelle ist also die, dass an der Kathode reines Aluminium abgeschieden wird, und dass diejenigen Verunreinigungen der Anode, die geringere Verwandtschaft zu Fluor haben als Aluminium, ungelöst bleiben, während die, welche eine grössere Verwandtschaft zu Fluor besitzen, sich im Bade auflösen und darin bleiben. Eine ungefähr gleiche Wirkung findet statt, wenn das Bad Thonerde in Lösung enthält, da in diesem Falle die Aluminiumanode durch den frei werdenden Sauerstoff angegriffen wird. Letzterer findet sich stets in allen Verunreinigungen (Magnesium und Calcium ausgenommen) vor, löst dieselben auf und erhält sie, so lange als noch Thonerde vorhanden ist, in Lösung. — In Fig. 82 (S. 244) bedeutet *2* einen Tiegel mit einer Kohlenausfütterung *3* zur Aufnahme eines Bades von geschmolzenem Aluminiumnatriumfluorid. An Stelle von Natriumfluorid kann ein anderes Fluorid oder mehrere Fluoride von Metallen, die stärker elektropositiv als Aluminium sind, treten. Ein Kohlengefäss *5* wird in den Tiegel eingehängt und mit dem positiven Pol der Stromquelle durch einen Leiter *6* verbunden, der von dem Bade durch ein Kohlenrohr oder eine Bekleidung *7* geschützt ist und gleichzeitig als

Hänger für das Gefäss *5* dienen kann. Das Gefäss wird mit geschmolzenem, unreinem Aluminium *8* beschickt, und ein Strom, der eine Dichte von vorzugsweise 20 bis 30 Amp. auf 625 bis 650 qmm der Oberfläche der Aluminiumanode *8* besitzt, mehrere Stunden hindurchgeschickt. Hierbei wird das Aluminium sich an der Oberfläche der Tiegelausfütterung, welche die Kathode bildet, absetzen, während die Verunreinigungen in dem Gefäss *5* als Rückstand verbleiben. Darnach kann man an der Kathode Metall von vorzüglicher Reinheit gewinnen. Gleich gute Resultate werden erzielt, wenn sich Thonerde in dem Doppelfluoridbad gelöst befindet.

Fig. 82.




Gewinnung von Aluminium. Nach Societa Italiana die Applicazioni elettriche (D. R. P. Nr. 133 508) wird Thonerde durch ein leichtes Rösten entwässert und mit einer gleichwerthigen Menge von Theer, so dass 6 Th. Kohlenstoff je 9,1 Th. Aluminium entsprechen, gemischt. Dann wird in einem Behälter bei einer Temperatur von 1000° geschmolzenes Chlornatrium mittels eines ununterbrochenen Stromes von ungefähr $4^1/_2$ Volt Spannung zersetzt. Das frei gewordene Chlor strömt in einen zweiten Behälter, welcher auf einer Temperatur von 1300 bis 1500° gehalten wird, und in welchen man allmählich die genannte Mischung von Aluminiumoxyd und Theer einführt. Dieselbe verwandelt sich in Aluminiumchlorid und Kohlenoxyd. Das dampfförmige Aluminiumchlorid gelangt mit dem Kohlenoxyd durch ein Verbindungsrohr in einen dritten, nicht geheizten Behälter, in welchen durch ein besonderes Rohr das bei der Elektrolyse gebildete dampfförmige Natrium eingeleitet wird. Das Natrium entzieht bei Berührung mit dem Aluminiumchlorid diesem alles Chlor, das es zuvor bei der Elektrolyse abgegeben hat, und lässt das metallische Aluminium frei zurück. Das so wieder gebildete Chlornatrium kehrt von dem Aluminium getrennt in den ersten Behälter zurück, um in gleicher Weise von Neuem zersetzt zu werden.

Aluminiumlegirung. Nach W. Rübel (D. R. P. Nr. 131 517) wird dem Aluminium ein Phosphorzusatz von 4 bis 7 Proc. gegeben, wodurch die Dichtigkeit und die Festigkeit des Aluminiums wesentlich erhöht und namentlich eine grosse Zähigkeit erzielt werden soll. Alu-

minium mit dem erwähnten Procentgehalt an Phosphor ist als Ersatz für Rothguss und alle ähnlichen Metalllegirungen geeignet, gibt auch einen sehr scharfen Guss und bietet eine Schwindung von höchstens 1 bis 1,5 Proc. Zu Statten kommt es dabei auch, dass der Phosphor im Gegensatz z. B. zu Magnesium verhältnissmässig billig ist. Die Farbe ist silberartig. Das phosphorhaltige Aluminium oxydirt sich nicht leicht und ist löthbar.

Setzt man nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 137 003) dem Aluminium mehr als 7 Proc. Phosphor hinzu, so bleibt es bis zur Sättigungsgrenze, d. h. bis zu 15 Proc. Phosphor ausserordentlich hart und zäh, so dass es sich für Schmiedestücke der verschiedensten Art eignet. Verwendet man dagegen weniger als 4 Proc. Phosphor, so werden die Eigenschaften des Aluminiums im Wesentlichen die gleichen bleiben, wie bei der Verwendung von 4 bis 7 Proc. Phosphor, sofern man nur andere Zusätze fernhält. So ist z. B. das Metall bei 3 Proc. Phosphor für Hufbeschläge sehr geeignet, weil es mit der erforderlichen Zähigkeit eine genügende Härte verbindet. Bei 2 Proc. Phosphor ist das Aluminium gut walzbar und eignet sich daher am besten für die Herstellung harter Bleche und Drähte. — Aluminium mit 1 Proc. und noch weniger Phosphorzusatz gibt noch ein vorzügliches Walzmaterial für Bleche für Stanz-, Druck- und Prägartikel. Immer ist das Phosphor haltige Aluminium löthbar und äusserst säurebeständig, nimmt einen silberweissen Hochglanz an, der trotz steter Berührung mit Feuchtigkeit erhalten bleibt.

Aluminium-Silberlegirung. Nach C. Berg (D. R. P. Nr. 132 612) hat Aluminium die Eigenschaft, fast bis zu 5 Proc. Silber aufzunehmen, ohne dass eine Mengenvermehrung eintritt, woraus hervorgeht, dass ein derartiger Zusatz von Silber zum Aluminium eine Verdichtung des Aluminiums herbeiführt. Hiermit ist gleichzeitig die Wirkung verbunden, dass das Aluminium wesentlich fester und härter wird. Der Silberzusatz hat jedoch, sobald derselbe etwa 2 Proc. übersteigt, wiederum die nachtheilige Wirkung, dass das Aluminium mit der zunehmenden Dichte auch spröder wird, so dass eine solche Aluminium-Silberlegirung bei Verarbeitung durch Schmieden, Walzen oder Ziehen sehr häufig geglüht werden muss. Um dieses zu vermeiden, wird, nachdem das aus Aluminium und Silber bereitete Bad so lange und so stark erhitzt worden ist, bis Silber und Aluminium eine vollkommene Legirung eingegangen sind, das Bad auf 500 bis 600° abgekühlt und nunmehr ein geeigneter Magnesiumzusatz in das Bad eingeführt. Damit das Magnesium hierbei nicht verbrennt, geschieht die Einführung zweckmässig in der Weise, dass das Magnesium in ein dünnes Aluminiumblech fest eingehüllt und dieses Packet in das Bad untergetaucht wird. — Von besonderer Bedeutung ist es, dass durch den Magnesiumzusatz der Aluminium-Silberlegirung ein erheblicher Grad von Zähigkeit ertheilt wird, so dass das nach dem vorliegenden Verfahren behandelte Aluminium Eigenschaften besitzt, welche dasselbe gleichmässig gut für eine Be-

arbeitung durch Schmieden, Walzen und Ziehen, sowie auch für Drehen, Feilen, Poliren u. dgl. geeignet machen.

Aluminiumlegirung. Nach A. Chassereau und J. A. Mourlon (D. R. P. Nr. 133 910) wird eine Legirung von 900 Th. Aluminium, 50 Th. Wismuth, 25 Th. Eisen und 25 Th. Nickel hergestellt. Dieses geschieht durch unmittelbares Zusammenschmelzen der Bestandtheile. Zunächst muss das Eisen geschmolzen werden und dann nach einander die verschiedenen Metalle in der Reihenfolge: Nickel, Aluminium, Wismuth beigegeben werden. Selbstverständlich können die Metalle auch von vornherein in geeigneter Legirung angewendet werden. Die neue Legirung bildet ein ausserordentlich widerstandsfähiges, schwer oxydirbares, gut elektrisch leitendes Metall, welches leicht löthbar ist, am besten mittels eines Lothes, welches die Legirung selbst zur Grundlage hat.

Verfahren zur Herstellung von Legirungen der Metalle der Eisengruppe (Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt) mit Aluminium von Pruszkowski (D. R. P. Nr. 132 794) ist dadurch gekennzeichnet, dass in diesen Legirungen zwecks Erzielung einer grossen, selbst bei Rothgluttemperaturen sich nicht vermindernden Härte und Widerstandsfähigkeit auf je 1 At. Aluminium das doppelte Atomgewicht der Metalle der Eisengruppe kommt. Als praktisch wichtig werden die angeführt, welche beziehungsweise den Formeln $Ni_2Al$, $Fe_2Al$ oder $(Ni_{20}Fe_2), Al_{11}$ $= Ni_{20}Al_{10} + Fe_2Al$ entsprechen; von diesen ist es insbesondere die nach der letztgenannten Formel zusammengesetzte Legirung, welche sich vorzüglich zur Herstellung der Schneiden von zum Drehen und Hobeln von Eisen bestimmten Werkzeugen eignet. Derlei Schneiden sollen die Anwendung von Arbeitsgeschwindigkeiten gestatten, welche sich mit den bisher bekannten Stahlsorten bei Weitem nicht erreichen lassen. — Man kann der Legirung gewünschtenfalls zwecks bedeutender Erhöhung ihrer Härte und Widerstandsfähigkeit auch geringe Mengen eines Metalles, wie Chrom, Wolfram, Molybdän, Uran, Vanadium oder von Silicium zusetzen.

Aluminiumnickelbronze von H. L. M. Demmler (D. R. P. Nr. 127 414) besteht aus Kupfer 89 bis 98 Proc., Aluminium und Nickel 11 bis 2 Proc. Aluminium und Nickel verändern sich zu einander in entgegengesetztem Sinne, d. h. bei Erhöhung des Gehaltes an Nickel wird der Gehalt an Aluminium um dieselbe Menge vermindert, wobei man zu beobachten hat, dass die besten Mischungsverhältnisse sind: Aluminium 9,5 Proc., Nickel 1 bis 1,5 Proc. allerhöchstens. — Bei Herstellung der Legirung setzt man als Desoxydationsmittel zu: Phosphor bis 0,5 Proc., Magnesium bis 1,5 Proc. Der Phosphor muss immer in Form von Phosphorkupfer oder Phosphoraluminium von genau bestimmten Gehalt zugesetzt werden; man setzt ihn erst dem Kupfer zu und fügt dann das Aluminium und das Nickel und endlich das Magnesium im Augenblick des Flüssigwerdens zu.

Giessen von Phosphor-Aluminium-Legirungen. Nach W. Rübel (D. R. P. Nr. 134 582) erhitzt man die Formen, mögen sie aus Eisen, Stahl oder Sand bestehen, bis auf die Rothgluthitze des Eisens und befreit das Gussstück sofort nach dem Abgiessen von der Eisen- oder Sandform.

Aluminiumgeschirr der Aluminiumwaarenfabrik Ambos (D. R. P. Nr. 125 157). Zwei in einander geführte Aluminiumgefässe werden durch eine Eisenzwischenschicht getrennt, wobei der innere Boden von dem äusseren einen kleinen Abstand hat.

Herstellung von dichten Gussstücken aus Legirungen von Aluminium und Magnesium durch schnelle Wärmeentziehung. Das Verfahren zur Herstellung von dichten Gussstücken aus Legirungen von Aluminium und Magnesium der Deutschen Magnalium-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 125 334) besteht darin, dass dieselben in Formsand gegossen werden, welcher durch Zusätze, z. B. von Kupferoxyd, Eisenhammerschlag, Aluminiumfeilspänen, gut wärmeleitungsfähig gemacht worden ist, zum Zwecke, ausser der Krystallisation und Entmischung die Verbrennung des Magnesiums zu verhindern. Oder die Gussstücke werden in einer Formmasse gegossen, welche aus Metallpulvern, z. B. Messingloth, und einem Bindemittel, z. B. Thon, und einem Salz besteht. Die Formen können auch durch eingebettete Metallstäbe, -platten oder dgl. wärmeleitend gemacht werden, welche während des Giessens in der Formmasse dadurch erzeugt werden, dass in derselben nach Art der Windpfeifen Kanäle hergestellt werden, in welchen das eingegossene Metall schnell erstarrt und auf den Gusskörper wärmeentziehend wirkt.

Löthen von Aluminium. Nach C. P. Sörensen (D. R. P. Nr. 131 159) werden Löthstellen bis auf etwa 300° angewärmt, dann mit concentrirter Lauge gebeizt und hierauf mit Wasser gewaschen, worauf die Verlöthung in der üblichen Weise, ohne dass Flussmittel erforderlich sind, erfolgt.

Löthen von Aluminiumgegenständen mittels einer Aluminium-Zinklegirung. Nach H. Lange (D. R. P. Nr. 132 985) werden die geschabten Aluminiumflächen zunächst in der Hitze mit je einer Zinkschicht versehen, sodann diese Zinkschichten mit der Aluminium-Zinklegirung bedeckt und hierauf unter Erhitzen an einander gelöthet. Das Aluminium-Zinkloth besteht aus etwa 1 Th. Aluminium auf 1,5 Th. Zink.

Löthen von Aluminium und dessen Legirungen unter einander oder mit anderen Metallen. Nach F. E. Polzenius (D. R. P. Nr. 126 914) wird auf das bis zur Schmelztemperatur des Lothes erhitzte Werkstück zunächst ein Ueberzug, bestehend aus einer Legirung von Zink-Magnesium oder Zink-Zinn-Magnesium, gebracht. Die Löthstelle zwischen dem aus Aluminium oder dessen Legirungen bestehenden Stücken wird alsdann mittels desselben Lothes hergestellt.

Verfahren zum Vereinigen metallischer Körper miteinander durch ein mittels Aluminium aus seinen Verbindungen ausgeschiedenes flüssiges Metall. Nach Allgemeine Thermitgesellschaft (D. R. P. Nr. 125088) wird auf die Verbindungsstellen der Werkstücke ein durch Aluminium aus seinen Verbindungen ausgeschiedenes Metall gegossen, welches bei der Abscheidungsreaction so hoch erhitzt ist, dass die Wärme des ausfliessenden Materials genügt, die Verbindungsstelle des Stammmaterials bis zur Schweiss- bez. Fliesshitze mit zu erwärmen. Hierdurch wird eine innige Verbindung zwischen dem hineingegossenen Material und dem Stammmaterial erzielt.

Herstellung von Metallüberzügen auf Aluminium oder dessen Legirungen. Nach A. G. Betts (D. R. P. Nr. 125674) wird ein verhältnissmässig trockenes Salz desjenigen Metalles, mit welchem der Aluminiumkörper überzogen werden soll, geschmolzen, mit der entstandenen Schmelze wird die zu überziehende Aluminiumfläche in Berührung gebracht. Dabei schlägt sich das in dem geschmolzenen Salz enthaltene Metall auf dem Aluminium nieder.

Zur Herstellung eines Metallüberzuges auf Aluminium. Nach H. Jäger (D. R. P. Nr. 134737) wird Aluminiumblech auf eine eiserne Tischplatte gelegt, diese Eisenplatte mittels einer geeigneten Heizvorrichtung, z. B. mittels Gasflammen, auf Dunkelrothglut erwärmt, hierdurch das auf die obere Fläche des Aluminiums aufgegebene Zinn bez. eine geringe Procentsätze von Zink, Nickel u. dgl. enthaltende leichtflüssige Zinnlegirung zum Fluss gebracht und das flüssig werdende Metall nun sofort mittels eines stumpfkantigen Eisenstabes bez. eines linealförmigen Werkzeuges unter Anwendung geeigneten Druckes auf dem Aluminiumblech verstrichen.

Aluminiumfabrikation an den Niagarafällen. Nach Chandler hat die Pittsburg Reduction Co. zwei Anlagen von je 5000 Pf. Die verwendeten Reductionsgefässe bestehen aus rechtwinkeligen eisernen Kästen, die mit einer dicken Kohlenschicht als Kathode ausgekleidet sind und einen Hohlraum von etwa 1,4 m Länge, 0,75 m Breite und 0,15 m Tiefe bilden. Die Anoden bestehen aus 40 Kohlencylindern von etwa 8 cm Durchmesser und 45 cm Länge, die in vier Reihen zu je zehn über den Kasten angeordnet sind und in das aus flüssigen Fluoriden bestehende Bad hineinreichen. Der elektrische Widerstand erzeugt Wärme genug, um das Bad, ohne Hinzufügung von Wärme von aussen, flüssig zu erhalten. Von Zeit zu Zeit wird Thonerde hinzugegeben und alle 24 Stunden das gebildete Aluminium abgelassen. Der so ununterbrochen Tag und Nacht arbeitende Betrieb producirt in den beiden Anlagen, die zusammen über 100 Stück solcher, in 24 Stunden etwa 50 k liefernden Kästen besitzen, täglich etwa 5000 k Aluminium. (Berghzg. 1902, 432.)

Die Darstellung eines reinen Aluminiums aus Kryolith-Fluoraluminium und Thonerde lässt sich nach F. Haber und R. Geipert (J. Elektr. 1902, 1) mit 7 bis 10 Volt und 300 bis 400 Amp. bei einer

Kathodenstromdichte von rund 3 Amp./qc in einem Kohletiegel mit Kohleanoden leicht bewerkstelligen. Für die Eigenschaften des Metalles ist es höchst wichtig, reine Ausgangsstoffe zu benutzen. Die Elektrolyse verläuft so ruhig und gleichmässig wie eine elektroanalytische Metallfällung, wenn man die Dimensionen des Bades und der Elektroden richtig wählt und durch eine Feinführung der Anode dafür sorgt, dass dieselbe im Fortgang der Elektrolyse nach Bedarf ruhig und systematisch gehoben werden kann. Der Elektrolyt bestand in der Fällungszone in runden Ziffern aus $^1/_3$ Fluornatrium, $^1/_3$ Fluoraluminium und $^1/_3$ Thonerde. Der hohe Gehalt an Fluoraluminium begünstigt die Elektrolyse, weil er das Bad leichter flüssig macht. Die Badtemperatur ist helle Rothglut. Die allmähliche Vervollkommnung in den Erzeugnissen der elektrochemischen Aluminiumdarstellung, welche im letzten Decennium stattgefunden hat, ist nicht geheimen Abänderungen des elektrolytischen Processes, sondern der Benutzung reiner Materialien und aschenarmer Anoden zuzuschreiben.

Reduction von Thonerde durch Calciumcarbid untersuchten S. A. Tucker und H. R. Moody (J. Chemical 1901, 970); sie empfehlen eine Mischung von 150 g $Al_2O_3$ + 200 g $CaC_2$ + 60 g Kohle mit 200 Amp., 50 Volt, 9 Minuten lange Einwirkung, besser noch bei 275 Amp., 50 Volt in 5 Minuten.

Die Energiedichte des Thermits und einige neue Anwendungen der Aluminothermie bespricht H. Goldschmidt (Z. angew. 1902, 699).

## Sonstige Metalle.

Zur Herstellung von Thoriummetall lässt man nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 133959) Dämpfe von Natrium u. dgl. auf flüchtige organische Verbindungen des Thoriums wirken, indem man in einer indifferenten oder reducirenden Atmosphäre Natrium- oder andere Metalldämpfe bei geeigneter Temperatur mit den Dämpfen der sublimirenden, organischen Thoriumverbindungen zusammentreten lässt, z. B. Dämpfe von Natrium, und Thoriumacetylacetonat, wobei Thoriummetall und Natriumacetylacetonat gebildet werden. — Im Vergleich zu den bekannten Verfahren der Thoriumdarstellung durch Einwirkung von Alkalimetallen auf Halogenverbindungen des Thoriums in nicht verflüchtigtem Zustande liefert das vorliegende Verfahren ein reineres Product, da die Verunreinigungen und die nicht reducirten Reste der Ausgangsmaterialien aus dem metallischen Thorium sehr leicht vollständig zu entfernen sind. Die Reaction verläuft ferner wesentlich schneller und sicherer als bei den bisher bekannten Verfahren, da die sämmtlichen in Reaction tretenden Stoffe in Dampfform verwendet werden, wodurch die feinste Vertheilung und innigste Mischung derselben bedingt ist. Das vorliegende Verfahren gestattet weiter, Körper mit metallischem Thorium in fest haftender Form zu überziehen, beispiels-

weise eine Kohlenseele im Vacuum. Weil die reagirenden Körper alle dampfförmig sind, kann Thorium auf einer Kohle- oder Metallseele in der gleichen Weise, wie dies bei der Glühlampenfabrikation durch Zersetzung flüchtiger Kohlenwasserstoffe für die Niederschlagung graphitartiger Kohle auf glühenden Kohlenfäden geschieht, niedergeschlagen werden. Man leitet das Gemisch der flüchtigen Thoriumverbindungen und des Alkalimetalles, welches bei einer Temperatur hergestellt ist, bei welcher eineReaction noch nicht eintritt, in den Raum, in welchem sich die mit Thorium zu überziehende Kohle oder Metallseele befindet. Wenn letztere durch einen hindurchgeleiteten elektrischen Strom zum Glühen erhitzt wird, so tritt in dem mit dem glühenden Körper in Berührung stehenden Theile des Dampfgemisches die Reaction ein und es schlägt sich metallisches Thorium in Form eines festen, gleichmässigen, dichten Ueberzuges nieder.

Nach ferneren Angaben (D. R. P. Nr. 133 958) dienen als Ausgangsmaterial die Verbindungen des Thoriums mit den Gliedern der fünften Gruppe des periodischen Systems. Man erhält diese Verbindungen, wenn man die Elemente der fünften Gruppe in elementarem Zustande oder in Gestalt eines flüchtigen Hydrürs über erhitztes, in irgend einer Weise dargestelltes Thorium leitet, so z. B. das Thoriumnitrid durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Thoriummetall bei Rothglut, das Thoriumphosphid, indem man Phosphordämpfe über rothglühendes Thorium leitet u. s. f. Aus diesen Verbindungen, z. B. Thoriumnitrid, lassen sich leicht Stäbchen u. dgl. formen, die dann unter Luftabschluss geglüht werden. Die erforderliche Temperatur liegt für Thoriumnitrid etwa bei 1800 bis 2000°. Bei dieser Temperatur gibt der Nitridkörper vollständig seinen Stickstoff ab, so dass ein Körper aus metallischem Thorium erhalten wird von derselben Gestalt, die der Nitridkörper inne hatte.

Zur Darstellung von Elementen der Ytteritgruppe dienen nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 135 058) Verbindungen der Yttererdmetalle mit den Gliedern der fünften Gruppe des periodischen Systems. Man erhält diese Verbindungen, wenn man die Elemente der fünften Gruppe in elementarem Zustand oder in Gestalt eines flüchtigen Hydrürs über erhitztes, in irgend einer Weise dargestelltes Yttrium u. dgl. leitet, so z. B. das Yttriumnitrid, durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Yttriummetall bei Rothglut, Yttriumphosphid, indem man Phosphordämpfe über rothglühendes Yttrium leitet u. s. f. Aus diesen Verbindungen, z. B. Yttriumnitrid, lassen sich leicht Stäbchen u. dgl. formen, die dann unter Luftabschluss geglüht werden, was z. B. durch den elektrischen Strom geschehen kann. Hierbei gibt der Nitridkörper vollständig seinen Stickstoff ab, so dass ein Körper aus metallischem Yttrium erhalten wird, von derselben Gestalt, die der Nitridkörper hatte. — Die Erhitzung des Fadens behufs Austreibung des Stickstoffs kann natürlich auch hier in der bekannten Weise durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes unter Luftabschluss (d. h. im Vacuum, in indifferenten Gasen oder in Kohle) erfolgen. Wofern die Leitungsfähig-

keit der gewählten Ausgangsmaterialien nicht genügend erscheint, um diese elektrische Erhitzung praktisch durchzuführen, kann dieselbe durch einen angemessenen Zusatz bereits reducirten Metalls oder eines entsprechenden Carbids zu den Verbindungen wesentlich verbessert werden.

Darstellung von Calcium. Nach O. Ruff und W. Plato (Ber. deutsch. 1902, 3612) schmilzt man mit Hilfe eines Glühstäbchens aus Retortengraphit von 2 mm Dicke und 2,5 cm Länge und unter Verwendung eines Gleich- oder besser Wechselstromes von etwa 45 Amp. 60 Volt das Gemisch von Chlorcalcium mit Flussspath ein, entfernt dann rasch das Glühstäbchen, wodurch die untere Kohle aus dem Stromkreis ausgeschaltet wird, zieht die obere Kohle bis dicht an die Oberfläche der Schmelze und macht diese zur Anode eines Stromes von 30 Volt, während als Kathode ein Eisendraht von 2 mm Dicke dient. Letztere bringt man in Berührung mit der Schmelze und regelt nun durch mehr oder weniger tiefes Eintauchen der Kohle den Strom auf 18 bis 30 Amp. Es muss sich am Eisendraht alsbald ein Tropfen von geschmolzenem Calcium zeigen. Sollte derselbe nicht gleich auftreten, so hebt man den Draht für einen Augenblick aus der Schmelze. Soll an Stelle des Salzgemisches reines Calciumchlorid verwendet werden, so bleiben obige Arbeitsbedingungen im Allgemeinen dieselben; doch muss, weil die Schmelze ziemlich leicht erstarrt, die Anode von Zeit zu Zeit soweit aus derselben herausgezogen werden. (Lieb. Ann. 320, 231.) — Borchers und Stockem (Stahleisen 1902, 1065) ziehen reines Chlorcalcium vor.

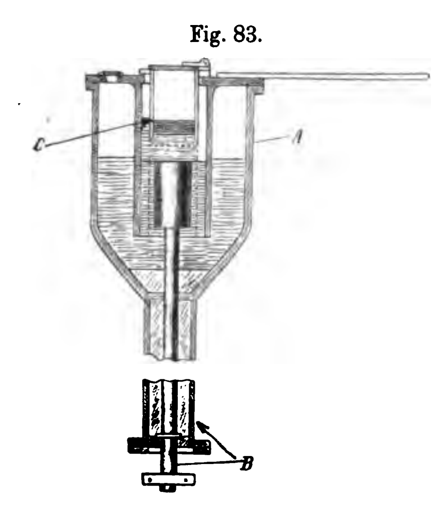
Natrium. Die Elektrochemische Fabrik Natrium in Rheinfelden und die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst arbeiten nach Castner, die Elektrochemischen Werke Bitterfeld, die sich mit der Chemischen Fabrik Griesheim-Electron vereinigt haben, nach dem Verfahren von Rathenau und Suter[1]. Bitterfeld hat 3000 Pf. zur Verfügung, wieviel davon für Natrium verwendet wird, ist nicht bekannt, sicher nicht viel, da fast nur für eigenen Bedarf fabricirt wird. Die Elektrochemische Fabrik Natrium, die 1600 Pf. in Deutschland (Rheinfelden) zur Verfügung hat, macht Natrium ebenfalls nur für eigenen Bedarf; sie benutzt es zur Darstellung von Cyaniden und Natriumsuperoxyd; als Rohmaterial dient kaustische Soda. An dieser Gesellschaft sind die Castner-Kellner-Alcali Cp. in London und die Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt betheiligt. (Z. Elektr. 1902, 138.)

Elektrolytisches Natrium. R. Pauli (Chem. Zft. 1902, 497) gibt von dem Castner'schen Apparate[2], wie er in Oldbury im Betriebe ist, folgende Beschreibung: Ein aus Gusseisen bestehender

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, Bd. 1, S. 340 (Leipzig 1900).
2) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, Bd. 1, S. 340 (Leipzig 1900).

Kessel $A$ (Fig. 83) ist mit einem Bodenrohr $B$ versehen, das zusammen mit dem eisernen Tiegel aus einer Giessform dargestellt ist. Der Tiegel selbst hat ungefähr einen Durchmesser von 45 cm, die obere Hälfte eine Höhe von 60 cm, während das Ansatzrohr etwa 80 cm lang ist und 8 cm im Durchmesser hat. Durch dieses Ansatzrohr tritt die Elektrode, welche den negativen Pol bildet, von unten in den Tiegel ein. Zunächst wird die Elektrode in den leeren Tiegel so weit eingeführt, dass das obere dickere Ende desselben sich ungefähr mit seinem oberen Rande in der Mitte des oberen weiten Theiles des Tiegels befindet. In das untere engere Ende wurde vor dem Einbringen dieser Kathode ein hohler Holzring eingeschoben, der einerseits gut in die Ansatzröhre passt und andererseits ziemlich stramm auf der Kathode aus Kupfer aufsitzt. Unmittelbar über dieser Kathode ist ein eiserner Behälter oder ein Kessel $C$ aufgehängt, der an seinem oberen Ende mit einem Bleckdeckel von 3 mm Stärke versehen ist. Dieser Behälter formt somit ein Rohr; dasselbe besteht in seiner unteren Hälfte, da wo es sich den Kathoden gegenüber befindet, aus eiserner Drahtnetzgaze quadratischer Maschen; diese Gaze ist an dem oberen massiven Ende mittels Nieten festgehalten. Dieses Netz hat zunächst den Zweck, dass der elektrische Strom einmal durch das Netz zu fliessen im Stande ist, andererseits das an der Kathode freiwerdende Natrium innerhalb des Elektrolyten nur in einem begrenzten Raum emporsteigen kann, wobei das innere Ende des Rohres, welches noch einige Centimeter unter die Flüssigkeit taucht, das Natrium verhindert, an die Anode zu gelangen, um nicht wieder oxydirt zu werden.

Fig. 83.




Die positiven Elektroten, welche zumeist aus Nickel + Silber hergestellt sind, welche sich bei Stromdurchgang oxydiren, ohne dadurch ihre Leitfähigkeit sehr zu verändern, sind mittels je 2 Schrauben auf einen auf dem Kessel $A$ ringsum aufliegenden Deckel aufgeschraubt. Dieser Deckel dient als metallische Verbindung zwischen der Maschine und den drei schaufelförmigen, nach unten etwas conisch zulaufenden Anoden, die an ihrem Umfang innerhalb des Elektrolyten etwa 1 bis 2 cm von einander entfernt sind, so dass, wenn der Deckel, auf Asbestunterlage auf dem Tiegel aufliegend, richtig eingestellt ist, die Elèktroden in passender Entfernung (die ungefähr Handbreite beträgt) von dem äusseren Umfange der negativen Elektroden entfernt halten. Ausserdem ist dieser Deckel mit einer Oeffnung für den Austritt der Gase versehen, welche bei der

Elektrolyse erzeugt werden. Diese verschmiert sich recht häufig während des Betriebes und wird daher des öfteren mit Stemmeisen aufgehauen. Die Grösse und Entfernung der Elektroden wird nicht nach der Menge des zuzuführenden Stromes bemessen, sondern bleibt immer ein und dieselbe. — Um die Kupfer-Kathode im Tiegel zu befestigen, wird, nachdem dieselbe in die richtige Höhe im Tiegel gebracht ist, etwas geschmolzenes Alkali darüber gegossen, welches natürlich sofort in Berührung mit Tiegel und Metallkathode erstarrt, wodurch letztere fest gehalten wird, zumal noch mittels eines starken langen Holzstabes ringsum sofort nach Eingiessen nachgestossen wird. Wenn auf diese Weise die Kathode festgeklemmt ist, wird noch weitere Alkalilauge in das Rohr gegossen (etwa 15 cm), wodurch ein Losewerden während der Elektrolyse ausgeschlossen ist, da im Schenkel selbst keine Erwärmung stattfindet. Im Allgemeinen befinden sich immer 12 bis 20 Tiegel in einer oder zwei Colonnen hinter einander geschaltet, so dass die Maschine, welche hier den elektrischen Strom gibt, meist 110 Volt und 500 bis 1000 Ampère leisten muss. — Während der Elektrolyse steigt nun das Natrium und der Wasserstoff innerhalb des Netzes nach oben, das geschmolzene Natriummetall schwimmt demnach auf der Oberfläche, während der Wasserstoff durch den Deckel entweichen kann und beim Lüften in Berührung mit Luft die im Betrieb bekannten, etwas ängstlich berührenden starken Knallgasexplosionen liefert. Aus diesem Grunde tragen auch Arbeiter, welche mit dieser Art Erscheinung weniger vertraut sind, Schutzbrillen mit Schutzlappen für das Gesicht, während ältere Arbeiter, besonders Meister der betreffenden Betriebe, völlig furchtlos das Deckellüften bei der Entnahme des Natriums vollführen. Die Herausnahme des Metalls geschieht mittels eines eisernen Sieblöffels. Das Wesentliche bei diesem Verfahren ist, dass die Elektrodenverhältnisse und die Spannung im Tiegel so gewählt sind, dass das flüssige Alkali, wenn als solches auf einmal in den Tiegel gebracht, durch den elektrischen Strom immer auf einer Schmelztemperatur bleibt, welche nur wenig über 310° liegt, und daher ohne jede weitere äussere Wärmezufuhr durchgeführt wird. — Grabau versuchte Kochsalz [1]), Höpfner lösliche Anode [2]).

---

1) Eine kleine Versuchsanlage in Nienburg versprach Erfolg, im Grossbetriebe (Höchst und Trotha) versagte das Verfahren vollständig. F.

2) Hierüber sagt Pauli: „Dass sich mit letzterer von Höpfner erdachten Anordnung aber keine zufriedenstellenden Resultate erhalten liessen, ist ohne Weiteres klar, ebenso wie der Borchers'sche kaskadenförmige Natriumtiegel mit Blei-Kathode eine ganz unglückliche Idee war, um aus Kochsalz Natrium zu gewinnen. Dieses sog. Bleinatrium hat noch lange Jahre (vergl. die Anzeigen der Bitterfelder Werke) unglückseligerweise in den Köpfen gewisser Natriumdarsteller gespukt. Das Natrium sollte hier in einer Form auf den Markt gebracht werden, bei der das Natrium im Blei weit theurer war wie das reine Metall selbst. — Somit ist Borchers der Begründer der elektrolytischen Bleinatriumdarstellung, die bekanntlich die chemische Fabrik Taucha sammt dem unglücklichen Tiegel ankaufte und für die sie, als die Sache nicht ging, die Bitterfelder Werke inter-

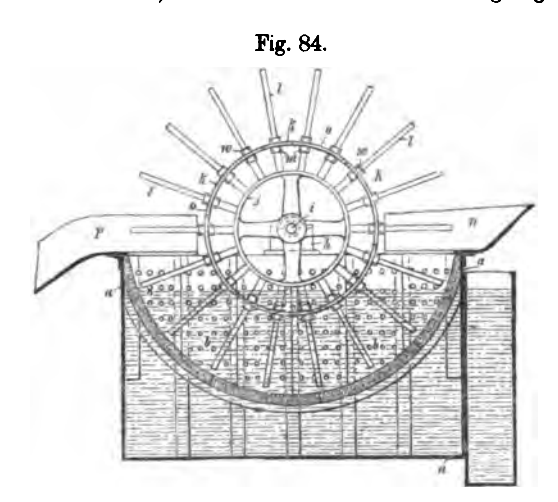
Die Herstellung der Metalle der Cergruppe durch Schmelzelektrolyse beschreiben W. Muthmann, H. Hofer und L. Weiss (Lieb. Ann. 320, 231).

Herstellung von Antimon auf elektrolytischem Wege geschieht nach Izart (Electricien 1902, 307) in Schwefelnatriumlösung.

Vanadin und seine Herstellung im elektrischen Ofen beschreibt P. Shmith (J. Chemical 1901, 1183).

Elektrolytisches Entzinnen von Metallabfällen u. dgl. mit Vorwärtsbewegung des zu behandelnden Abfallmetalles durch das elektrolytische Bad. Nach J. Matthews und W. Davies (D. R. P. Nr. 128 536) ist im Innern des aus einem geeigneten Metall bestehenden Troges *a* (Fig. 84) ein mit einem kreisförmig gekrümmten Boden versehener Behälter *b* aus nicht leitendem Material angeordnet. Derselbe ist siebartig gelocht und dient zur Aufnahme des zu verarbeitenden Abfallmetalles. Auf dem oberen Rande des Troges *a* ist in isolirten Lagern *h* eine Welle *i* gelagert, auf welcher eine Rührtrommel befestigt ist. Diese besteht aus einer metallenen Nabe *j*, die einen aus einzelnen Stücken *k* von isolirendem Material zusammengesetzten, auf den Rührarmen *l* mittels Muttern *m* befestigten Kranz trägt, welcher verhindert, dass sich das Abfallmetall in dem Behälter während der Entzinnung zu hoch anhäuft. Am vorderen Ende des Troges ist ein Schütttrichter *n* vorgesehen, und das in den Behälter *b* eingeschüttete Abfallmetall wird durch die radialen Arme *l* in diesem Behälter vorwärts bewegt, indem die Trommel *o* von einer geeigneten Kraftquelle aus in Umdrehung versetzt wird. Das entzinnte Metall gelangt in eine Förderrinne *p*, welche an dem entgegengesetzten Ende des Troges *a* befestigt ist.

Fig. 84.



Zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Zinn aus zinnhaltigen Abfällen, Weissblech, Legirungen o. dgl. bez. zur Reini-

---

essirte. Diese hatten mit der von ihnen selbst erdachten Darstellung wenigstens technisch einen Erfolg, indem sie, was die Alliance Borchers-Taucha nicht leisten konnte, immerhin Bleinatrium auf den Markt zu bringen im Stande waren." Vgl. Borchers und Pauli (Chem. Zft. 1902, 612).

gung des Rohzinns wird nach P. **Bergsoe** (D. R. P. Nr. 126 949) das Zinn aus dem Rohmaterial mit Hilfe von Stanniverbindungen ausserhalb des Stromkreises in Lösung gebracht. Aus der so erhaltenen Zinnlösung wird bei Anwendung unlöslicher Anoden das Zinn in reinem Zustande unter Regenerirung des Lösungsmittels elektrolytisch niedergeschlagen. Letzteres dient alsdann zur Auflösung einer neuen Menge von Zinn.

**Die elektrochemische Entzinnung der Weissblechabfälle** mit Aetznatron untersuchte H. **Mennicke** (Z. Elektr. 1902, 315). Unter Einwirkung des elektrischen Stromes oxydirt sich das Zinn in alkalischer Lösung zu Zinnoxydhydrat und wird von freiem Alkali um so leichter zu Stannat gelöst, je höher die Temperatur und je grösser der Gehalt an freiem Alkali ist. An der Kathode wird dann das metallische Zinn elektrolytisch abgeschieden, während als quasi Anodenschlamm das Eisen der Weissblechabfälle mit den mechanischen Verunreinigungen zurückbleibt. Hierbei regenerirt sich stets eine gewisse Menge freien Alkalis.

<table>
<tr><td>$4\,NaOH = \dfrac{\text{Am — Pol}}{4\,Na^{\cdot}}$</td><td>$+$</td><td>$\dfrac{\text{Am + Pol}}{4\,OH'}$</td></tr>
<tr><td>$+ 4\,H_2O$<br>$4\,NaOH + 2\,H_2$</td><td></td><td>$=$<br>$2\,H_2O + O_2.$<br>$+$ Zinn<br>$= SnO_2.H_2O$ oder $SnO_2.2H_2O \left.\begin{matrix}\\ + 2NaOH\end{matrix}\right\} = Na_2SnO_2$, aq.</td></tr>
<tr><td>$Na_2SnO_3 + 2\,H_2 = 2\,NaOH$<br>$+ H_2O + Sn.$</td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>Zwischen- u. Endproducte: $Sn$, $O_2$. $H_2$. $Na_2SnO_3$</td><td></td><td>$NaOH$.</td></tr>
</table>

Der Elektrolyt selbst ist ursprünglich reine Aetznatronlösung. Da fast allgemein der Widerstand um so kleiner, je höher die Temperatur ist, so muss man bestrebt sein, für diese ein Maximum zu erreichen. In der Technik lassen sich 70° bei zweckmässiger Anordnung und Wärmeausnutzung annähernd gleich halten; letzteres ist für die Gleichmässigkeit des Betriebsganges möglichst anzustreben. Der Gehalt soll im Anfang etwa 10 Proc. NaOH, entsprechend etwa 9 Proc. NaOH betragen, dagegen soll der Gehalt an zinnsaurem Natron klein sein. Unter normalen Verhältnissen, d. h. bei keinen Betriebsstörungen, bei gleichmässiger Temperatur und Zusammensetzung des Elektrolyten und ziemlich homogenen Abfällen dauert die Entzinnung bei einer durchschnittlichen Badklemmspannung von 1,5 Volt etwa 5 bis 7 Stunden, d. h. 9000 t jährlicher Verarbeitung bedürften bei 300 Arbeitstagen ununterbrochenen Betriebes eine Anlage von etwa 50 Zellen von etwa 3 cbm Inhalt mit je drei Körben und einer Füllung von etwa 50 k für den Korb. Da aber immer einige Zellen zwecks Reinigung, Neubesetzung mit Anodenmaterial u. s. w. ausgeschaltet sein werden, kann man ihre Zahl auf etwa 60 erhöhen. Im Verlauf des Processes sind die Abfälle wiederholt mit eisernen Gabeln durchzustechen und aufzulockern.

**Zinnschwammbildung durch Elektrolyse.** Nach W. **Pfanhauer** (Z. Elektr. 1902, 41) tritt Schwammbildung dann ein,

wenn Zinnsalzlösungen in die die Kathode umgebende, an primär gebildeten, stark dissociirenden Salzlösungen concentrirte Schicht eindiffundiren und damit der Metallabscheidung nur dünne Kanäle zur Verfügung stehen, in denen sich Metallsalz zur Reduction durch primär entladene Kationen vorfindet. Die Diffusionswege stellen somit das Bild für die Schwammbildung, d. h. deren Verästelungen vor. Diese Schwammbildung wird begreiflicher Weise durch die Bewegung des Bades oder der Kathoden vermindert. Deutliche Krystallbildung hingegen tritt ein, wenn der Elektrolyt frei ist von Kationen solcher Leitsalze, welche im Stande wären, Alkalihydroxyde und ähnliches zu bilden, und die Krystalle sind um so besser ausgebildet, je kleiner das Kathodenpotential ist. Die Zinnabscheidung in dickeren Schichten ist also nur möglich bei Anwendung hoch concentrirter Zinnsalzlösungen, welche keine Kationen enthalten, die stark dissociirende Lösungen um die Kathode bilden können. Es muss ferner dafür gesorgt werden, dass stets genügende Zinnionen bez. Zinnsalz in der Umgebung der Kathode sich befinden, und es wird schon aus diesem Grunde die Anwendung kleiner Stromdichten und die gleichzeitige Badbewegung eine Grundbedingung.

Die elektrolytische Abscheidung des Zinns aus Weissblechabfällen geschieht nach P. Keppich (Oesterr. Chemzg. 1902, 74) auch in österreichischen Fabriken mit Natronlauge.

In den Zinnwerken in Tostedt von Robertson & Bense werden die Zinnschlacken, wie sie sich bei der Verhüttung von Zinnerzen ergeben, und die Zinn als Zinnsilicat enthalten, elektrolytisch verarbeitet.

Vorkommen und Gewinnung des Platins im Ural beschreibt L. St. Rainer (Bergh. J. 1902, 255).

Laugeverfahren für Wismutherze. Nach F. Eulert (D. R. P. Nr. 130963) wird eine Reihe von Holzgefässen (Bütten, Fässer u. s. w.), jedes am Boden mit einem geeigneten Filter versehen, so aufgestellt, dass der Inhalt des am höchsten stehenden der Reihe nach durch die übrigen, niedriger stehenden laufen muss. Die Aufstellung solcher Gefässe oder Bütten ist also eine treppenartige. In jede von diesen Bütten wird eine grössere Menge, etwa 1000 k Wismutherz, welches vorher zweckmässig zerkleinert bez. fein gemahlen worden ist, geschüttet und sodann eine Lösung von Schwefelsäure, Wasser, Salz und Salpeter über den Erzgehalt der obersten Bütte gegossen. Diese Lösung fliesst nun allmählich durch sämmtliche Bütten und löst dabei das sich fortgesetzt erzeugende Königswasser bez. das frei werdende Chlor das in den Erzen enthaltene Wismuth gänzlich auf; gleichzeitig filtrirt und concentrirt sich aber auch diese Lauge oder Lösung, so dass die Flüssigkeit, die aus dem letzten und untersten Gefäss in einen geeigneten Behälter abfliesst, eine concentrirte Wismuthlösung bildet. In diesem Behälter befindet sich nur Wasser, und sobald die Wismuthlösung mit diesem in Berührung kommt, findet in bekannter Weise eine

Zersetzung statt, indem Chlorwasserstoff und ein milchweisser Niederschlag von Wismuthoxychlorid entsteht, welcher Niederschlag in der bereits oben angegebenen Weise weiter behandelt wird.

Metallgewinnung mittels Calciumcarbides bespricht B. Neumann (Chemzg. 1902, 716); das Verfahren hat darnach keine praktische Bedeutung.

Metalldestillation. G. Kahlbaum (Z. anorg. 29, 177) fand, dass im starken Vacuum die meisten Metalle, auch die sehr schwer schmelzbaren, destilliren konnten. Die Destillation wurde ausgeführt am Selen, Tellur, Kalium, Natrium, Lithium, Arsen, Antimon, Aluminium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, Zink, Cadmium, Thallium, Blei, Wismuth, Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Eisen, Chrom, Zirkon und Zinn.

## Metalllegirungen und Metallüberzüge.

Die physikalischen Eigenschaften von Legirungen, welche durch Einschmelzen und hohe Drucke hergestellt sind, beschreibt C. Drewitz (Verh. Gewerbfl. 1902, 325).

Tiegelofen für Gelbgiessereien von A. Gross (D. R. P. Nr. 131 668). — Schmelzen von Legirungen und Giessen derselben unter Druck nach Schumann & Cp. (D. R. P. Nr. 131 059 u. 134 202).

Dichte einer zinnreichen Bronze. Nach W. Stahl (Berghzg. 1902, 613) hatte eine Bronze folgende Zusammensetzung:

| | | |
|---|---|---|
| Cu . . . . . . | 65,00 Proc. | |
| Sn . . . . . . | 33,90 „ | |
| Pb . . . . . . | 0,70 „ | |
| Zn, Fe . . . . . | 0,40 „ | (Rest) |

ein spec. Gew. von 8,9; es hatte also eine Verdichtung der Bestandtheile stattgefunden.

Kupferzinklegirungen. Nach T. J. Baker (Z. physik. 38, 630) ist die Darstellung von Kupfer-Zinklegirungen stets mit Wärmeentwickelung verbunden. Die maximale Bildungswärme tritt auf bei einer Legirung, die der Formel $CuZn_2$ entspricht, und beträgt für 1 Grammmolekel dieser Verbindung 10 143 c. Wahrscheinlich existirt ausser dieser Verbindung noch eine zweite von der Zusammensetzung CuZn. Aus der starken Reactionswärme erklärt sich die heftige Reaction, die bei der Bildung von Messing stattfindet.

Verfahren zum Löthen und Schweissen von Metallen mittels elektrischen Lichtbogens, welcher zwischen zwei Kohlen-Elektroden überspringt, von H. Bremer (D. R. P. Nr. 134 706) ist dadurch gekennzeichnet, dass Elektroden verwendet werden, die bei der Herstellung Zusätze von Salzen der alkalischen Erden oder von Kieselsäure oder deren Verbindungen mit Metalloxyden, und zwar im Betrage von über 2 Proc. erhalten haben, zum Zwecke, einen ruhigen Lichtbogen

von erheblicher Ausdehnung zum Erhitzen grösserer Metallflächen zu erzielen.

Verfahren zum Glanziren von Metallpulver aller Art von F. Hänle (D. R. P. Nr. 125 700) ist dadurch gekennzeichnet, dass dasselbe der Reibung und dem Druck zwischen einer planebenen polirten Metallplatte und einer oder mehreren Walzen aus Metall von verwandter Beschaffenheit in Verbindung mit Bürstenwalzen ausgesetzt wird, wobei erforderlichenfalls gleichzeitig eine Erwärmung der Walzen und der Metallplatte erfolgt.

Zur Herstellung von Bronzefarben wird nach Hänle (D. R. P. Nr. 133 014) das zu pulvernde Material, welches aus allen Arten Metall oder Metalllegirungen bestehen kann, in einen Cylinder oder in eine Trommel mit polirten Innenwänden gegeben, in welchen sich eine entsprechende Anzahl ebenfalls polirter Metallkugeln oder anderer Rollkörper befindet, worauf die Trommel geschlossen und in Umdrehung versetzt wird. Indem nun hierbei die polirten Metallrollkörper fortwährend auf die Metalltheilchen niederfallen und diese quetschen und zerschlagen, sowie an die polirten Innenwände drücken, werden diese Theilchen zu feinem glänzenden Pulver gemahlen. Da bei diesem Process die Metalltheilchen während ihrer fortschreitenden Verfeinerung auch einer beständigen Bewegung und Reibung an den polirten Innenwänden unterliegen, so wird dem Metall bei seiner Verarbeitung in der Trommel oder dem Cylinder nicht nur nichts von seinem Glanz und seiner reinen Metallfarbe genommen, sondern neben der Pulverisirung erfolgt ein intensives Poliren und Verfeinern des Metalles und das fertige Bronzepulver bedarf nur mehr einer ganz kurzen Glanzirbehandlung.

Hartlöthen unter Benutzung des borsauren Natriums als Flussmittel. Nach F. Pich (D. R. P. Nr. 125 634) wird an Stelle des Borax ein Gemisch aus den Bestandtheilen des borsauren Natriums angewendet. Diese Bestandtheile (Borsäure und Natrium) verbinden sich durch Erhitzen zu borsaurem Natrium, nachdem ihnen der Wassergehalt entzogen ist. Dabei wird dem kohlensauren Natrium Gelegenheit gegeben, die Löthflächen von Fett u. s. w. zu reinigen. Auch wird das Aufblähen des sich bildenden borsauren Natriums beseitigt.

Salbe zum Löthen von unedlen Metallen mittels Zinns von K. Husum (D. R. P. Nr. 132 078) besteht aus 25 g Salmiak und 100 g reiner Vaseline, welche Stoffe durch Erhitzen (bis 75°) mit einander verbunden werden und nach dem Abkühlen eine gelbliche Salbe bilden.

Maschine zum gleichmässigen Vertheilen von Emailmasse mit Hilfe der Fliehkraft von Eisenhüttenwerk Thale (D. R. P. Nr. 134 864) wirkt in der Weise, dass die zu emaillirenden Gegenstände einzeln durch kreisende Greifer an einer bestimmten Stelle der Maschine erfasst und durch den Emaillirbehälter geführt werden, wonach die Greifer in bekannter Weise durch Drehung um ihre eigene Achse die anhaftende Emailmasse gleichmässig vertheilen, den etwaigen Ueberschuss

abschleudern und hierauf den Gegenstand selbstthätig auf eine Fördervorrichtung ablegen.

Herstellung von Blechbuntdrucken mit theilweise durch Aetzung hervorgerufenem moiréeartigem Untergrund. Nach Krokert & Cp. (D. R. P. Nr. 131 292) werden die Stellen des zu bedruckenden Bleches, auf welchen die Moiréekrystallisation nicht stattfinden soll, vor der Aetzung mit beliebigen lasirenden oder deckenden Blechdruckfarben bedruckt; die so behandelten Bleche werden im Trockenofen gut getrocknet. Nachdem dies geschehen und die als blank sichtbaren Stellen sauber sind, übergiesst oder überwischt man die theilweise bedruckte Tafel mit einer Mischung von verdünnter Salpeter- und Salzsäure oder Schwefelsäure, je nach der Stärke des Zinnes. Sobald nach einigen Secunden die Wirkung der Aetzflüssigkeit dem Auge sichtbar wird, spült man die Blechtafeln mit reinem Wasser ab; den event. gebildeten Aetzschaum entfernt man mittels eines weichen Schwammes. An der Stelle, wo die gewünschte Schutzschicht aufgedruckt war, hat sich eine Krystallisation nicht bilden können, und ist somit eine störende Wirkung vermieden. Nunmehr kann mit dem weiteren Drucken der event. noch fehlenden Farben auf der ganzen Tafel begonnen werden.

Zur Herstellung festhaftender galvanischer Metallniederschläge werden nach F. Darmstädter (D. R. P. Nr. 125 404) der Bäderlauge solche feste oder flüssige, einen chemischen Einfluss nicht ausübende Körper zugesetzt, welche geeignet sind, bei hinreichend starker Bewegung der Flüssigkeit durch Anstossen an die Kathoden die an denselben sich ansetzenden Wasserstoffbläschen zu beseitigen, sowie die Niederschläge zu glätten. In erster Linie kommen die verschiedensten festen Stoffe in körniger oder pulveriger Form in Betracht, wie Sand, Bimsstein, Ziegel in Stückchen oder als Mehl, ferner Holzstückchen oder Holzmehl, Haare, Spreu, Häcksel u. dgl., endlich auch solche, die sich in Wasser lösen, wie Kochsalz und andere Salze, wofern die Flüssigkeit mit ihnen bereits gesättigt ist. Weiterhin kann man auch solche Flüssigkeiten für den gedachten Zweck der Bäderlauge zusetzen, die sich nicht mit ihr mischen, wie Petroleum, Paraffinöle, Toluol u. dgl. Sie werden bei starker Bewegung mit der Lauge zu einer Emulsion zerschlagen und ihre kleinsten Theilchen wirken dann beim Anstossen an die Wasserstoffbläschen auf diese zerstörend ein. Die Art der Bewegung kann sehr verschieden sein.

Zur Bildung von elektrischen Metallniederschlägen wird nach Cowper-Coles (D. R. P. Nr. 124 908) die zum Aufnehmen des Niederschlages dienende Kathode während der Niederschlagbildung mit so grosser Geschwindigkeit in Drehung versetzt, dass in Folge der zwischen dem niedergeschlagenen Metall und dem Elektrolyten entstehenden Reibung ein besonderes Glätten oder Poliren des Niederschlages überflüssig gemacht wird.

Zur gleichzeitigen Herstellung verschieden starker galvanischer Niederschläge auf demselben Gegenstand

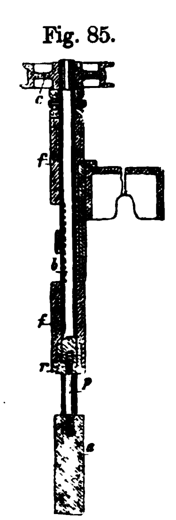
werden nach W. Buck (D. R. P. Nr. 126 053) die Gegenstände in bekannter Weise zwischen zwei Anoden aufgehängt, jedoch paarweise mit den weniger stark zu überziehenden Seiten gegen einander gekehrt angeordnet. In Folge des gegenseitigen Schutzes gegen die Stromwirkung wird so auf den einander zugekehrten Seiten ein schwächerer Niederschlag als auf den Aussenseiten erzielt.

Herstellung leicht zerstörbarer Formen für galvanoplastische Arbeiten. Nach Gerhardi & Cp. (D. R. P. Nr. 126 999) werden die Formen aus leicht brüchigen Metallen oder Legirungen oder aus solchen Metallen oder Legirungen hergestellt, die durch Zusatz von Arsen, Phosphor, Schwefel u. dgl. brüchig gemacht sind.

Herstellung sehr dichter, zäher und gleichmässiger Metallniederschläge auf elektrolytischem Wege. Nach Langbein & Cp. (D. R. P. Nr. 134 736) kann die Zusammensetzung der Bäder in der Weise geschehen, dass man beispielsweise als Elektrolyt die ätherschwefelsaure Lösung des niederzuschlagenden Metalles verwendet oder freie Aetherschwefelsäure elektrolysirt und als Anode das niederzuschlagende Metall benutzt, oder dass man den Elektrolyten durch Mischung eines oder mehrerer ätherschwefelsaurer Salze des niederzuschlagenden Metalles mit anderen Salzen desselben oder eines anderen Metalles herstellt, oder dadurch, dass man als Badflüssigkeit eine Mischung benutzt, die aus einem ätherschwefelsauren Salz und einer solchen Matallsalzlösung hergestellt ist, deren Säurerest mit der Base des schwefelsauren Salzes eine unlösliche Verbindung bildet.

Befestigungsweise für Anoden an sich drehenden Anodenwellen. Nach S. Marxsohn und H. Welte (D. R. P. Nr. 132 000) ist in das untere Ende der die Anodenwelle *b* (Fig. 85) umschliessenden Hülse *f* eine Kappe *r* eingesetzt, deren Flantsch durch den Verbindungsbolzen *p* fest gegen die Stirnfläche der Welle *b* und der Hülse *f* angepresst wird, während ihr rohrförmiger Ansatz die Welle *b* umschliesst. An das untere Ende des Bolzens *p* wird die Anode angeschraubt. Durch die Anbringung der Kappe soll das Eindringen von Elektrolytflüssigkeit zwischen Welle und Hülse verhindert werden.

Fig. 85.



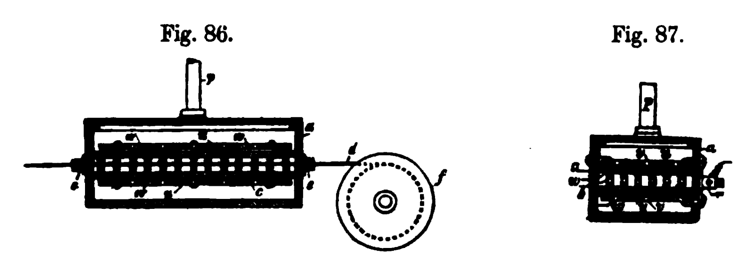
Zur Herstellung von galvanischen Metallniederschlägen werden nach J. E. Müller (D. R. P. Nr. 132 228) dem Elektrolyten Salze der Sulfonsäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe, sowie ihrer Derivate, oder die Sulfonsäuren selbst zugesetzt.

Vorrichtung zum Heben und Senken der Kathoden, zwecks Verdichtung der sich bei der Elektrolyse bildenden Niederschläge zwischen zwei Presswalzen. Nach A. G. Betts (D. R. P. Nr. 134 861) trägt ein

über dem Elektrolysirbehälter hin- und herfahrbarer Wagen zwei abwechselnd arbeitende Motoren, von welchen der eine den Wagen selbstthätig von einer Kathode zur anderen schrittweise hin- und zurückbewegt, und der andere, während der Wagen bei jeder Kathode stillsteht, eine ebenfalls am Wagen befindliche Hebevorrichtung in Thätigkeit setzt.

Vorrichtung zum galvanischen Plattiren von Draht, Metallstangen, Röhren u. dgl. Nach J. A. Wilson (D. R. P. Nr. 128 205) ist der Behälter *a* (Fig. 86 u. 87), welchem der Elektrolyt durch ein Rohr *p* zugeführt wird, in seinem Innern mit Platten *w* aus Isolirmaterial versehen, die auf den einander zugekehrten Seiten mit

Fig. 86. Fig. 87.



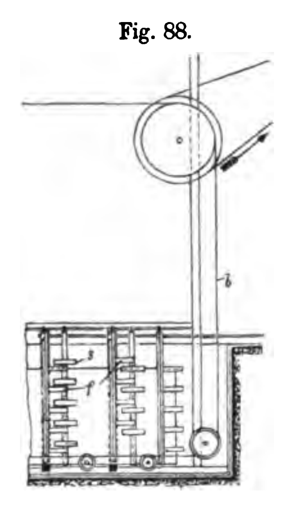
einer Reihe von Büscheln *b* derart bekleidet sind, dass jedes Büschel einer Platte mit einem Büschel der anderen Platte zusammentrifft. In den Platten *w* sind Löcher *c* vorgesehen, damit der Elektrolyt freien Zutritt zu den Büscheln hat. Die Anoden *u* sind in kurzer Entfernung von den Aussenseiten der Platten *w* angeordnet und mit Löchern *v* versehen, um dem Elektrolyten freien Umlauf zu gewähren. Die zu plattirenden Drähte oder Stangen *d* treten durch Stoffbüchsen *e*, die in einer Linie mit den Büschelreihen an entgegengesetzten Enden des Behälters angebracht sind, in den Behälter *a* ein. Sie können mittels Führungsscheiben in den Elektrolyten eingeführt und aus demselben herausgeleitet werden. Das Hindurchziehen der Drähte durch den Behälter wird durch Haspel *f* bewirkt, die ganz oder theilweise aus Metall bestehen und somit als Verbindungsglied zwischen den zu plattirenden Drähten u. s. w. und dem negativen Pol der Elektricitätsquelle dienen.

Vorrichtung zum Hindurchführen zu galvanisirender Bleche durch ein elektrolytisches Bad mittels eines endlosen Förderbandes von Columbus Elektricitäts-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 125 597) besteht aus einem am Boden des Bades sich fortbewegenden, endlosen Förderband *b* (Fig. 88 S. 262), auf welchem die Platten oder Bleche hochkantig aufgestellt sind; ferner aus rechts und links angebrachten drehbaren Rollen oder Scheiben *s*, welche die Platte in ihrer senkrechten Stellung auf dem Förderbande halten. Das endlose Förderband wird von einem geeigneten Vorgelege angetrieben. Die seitlichen Leitwalzen bedürfen nicht unbedingt eines Antriebes; immerhin ist es vortheilhaft, auch sie durch Vorgelege im geeigneten Sinne anzutreiben. Zwischen diesen Führungswalzen sind auf beiden Seiten der

Bleche senkrechte Ständer mit Contactfedern *f* angebracht, welche den Strom nach der Platte hinleiten.

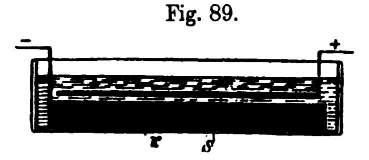
Anodenbürste für Hand-Galvanisirung. Nach J. A. Wilson (D. R. P. Nr. 129 337) besteht die Vorrichtung aus einem cylindrischen Behälter, der in einem Handgriff gedreht werden kann und dessen Oberfläche zum Theil mit Büscheln bedeckt und mit Löchern versehen ist, so dass der Elektrolyt, der dem Innern des Behälters durch ein drehbar mit demselben verbundenes Rohr zugeführt wird, austreten und die Büschel anfeuchten kann. Die Anode kann von der Wandung des Behälters gebildet werden, oder die Wandung kann aus Isolirstoff hergestellt und eine besondere, leicht auswechselbare Anode im Innern des Behälters befestigt werden. Der Strom wird der Elektrode durch einen Schleifcontact zugeführt. Im Betrieb wird der negative Pol der Elektricitätsquelle mit dem zu überziehenden Gegenstand verbunden und die Bürste mit geeigneter Geschwindigkeit gedreht. Hierbei wird der Elektrolyt in solchem Maasse zugeführt, dass die Büschel stets nass gehalten werden, während sie über die zu überziehende Fläche bewegt werden.

Fig. 88.



Zur elektrolytischen Verkittung von Schleifmaterial ist nach J. Rieder (D. R. P. Nr. 128 448) die metallische Kathode *K* (Fig. 89) mit dem gekörnten Schleifmittel *S* bedeckt, welches durch Zusatz von Graphitpulver leitend gemacht worden ist. Die Elektrolyse wird so lange fortgesetzt, bis die einzelnen Körner des Schleifmittels durch Metallablagerungen mit einander und gewünschten Falls mit der Kathode verbunden sind. Feinkörniges Schleifmaterial kann auch im Elektrolyt schwebend vorhanden sein.

Fig. 89.




Herstellung von Metallniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumcontacten. Nach Angabe der Elektro-Metallurgie (D. R. P. Nr. 127 464) hat sich zur Herstellung von Nickelniederschlägen nachstehende Zusammensetzung des Bades als zweckmässig erwiesen:

| | |
|---|---|
| Wasser . . . . . . . . . | 30 *l* |
| Nickelchlorür . . . . . . | 0,4 k |
| Natriumpyrophosphat . . . | 7,0 „ |
| Chlorammonium . . . . . | 0,6 „ |
| Natriumcarbonat . . . . . | 0,25 „ |
| Ammoniumcarbonat . . . | 0,25 „ |

Das Natriumpyrophosphat bewirkt vornehmlich die Erzeugung einer stets blanken Angriffsfläche der Contactsubstanz. Natriumcarbonat und Ammoniumcarbonat stellen die unbedingt erforderliche alkalische Reaction des Bades her und erzeugen durch ihre Einwirkung auf das Contactmetall den localen elektrischen Strom; Chlorammonium ist zur Erzeugung einer möglichst guten Leitfähigkeit, also als Leitsalz, angewendet. Die Verhältnisse müssen in ziemlich engen Grenzen eingehalten werden, wie sich durch vielfache Versuche ergeben hat. Es ist dagegen zulässig, die einzelnen Stoffe durch gleichwerthige oder ähnlich wirkende Körper zu ersetzen, so dass also die Anwendung von Alkalipyrophosphaten oder Phosphaten, sowie von anderen Alkalicarbonaten oder alkalisch reagirenden Verbindungen gleichfalls zulässig ist.

Verfahren zur Herstellung von Silber-, Zinn-, Blei-, Gold-Niederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumcontacten. Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 128 318) wird der Angriff des Contactmetalles, also des Aluminiums, bei den Bädern zur Abscheidung von Silber, Zinn, Blei, Gold wie nach dem Hauptpatent durch starke Alkalität erreicht; dagegen kann zur Reinerhaltung der Contactfläche nicht wie bei Nickel- und Kobaltbädern ein hoher Gehalt an Alkaliphosphat oder Pyrophosphat zum Ziele führen, sondern es hat sich gezeigt, dass dieser Zweck besser durch Zusatz einer entsprechenden, ziemlich bedeutenden Cyanalkalimenge oder durch einen Zusatz von diesem im Verein mit Pyrophosphaten oder Phosphaten der Alkalien, und zwar in annähernd gleichen Verhältnissen zu erreichen ist. Ein Ueberwiegen des Cyanalkali ist hierbei nicht nur vortheilhaft, sondern erforderlich, um gute gleichmässige Niederschläge zu erhalten, und das Auftreten von fleckigen Metallabscheidungen und sonstiger Unregelmässigkeiten ist stets ein Zeichen, dass die im Bade vorhandene Cyanalkalimenge nicht ausreicht.

Zur Herstellung von Kupfer-, Zink-, Messing-, Bronze-Niederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumcontacten ist es nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 128 319) erforderlich, dem Bade eine stark alkalische Reaction durch Hinzufügung von Aetzalkalien oder dgl. zu ertheilen, um das Contactmetall stetig anzugreifen und zu lösen. Zur Verhütung von Metallabscheidung an dem Aluminium- oder Magnesiumcontact wird hier ein Cyanalkali verwendet, jedoch nur in der gerade zur Reinerhaltung des Contactes erforderlichen Menge, wenn nicht sogleich der Metallniederschlag durch Fleckenbildung und Ungleichmässigkeit der Structur leiden soll. Die Verwendung von Alkaliphosphat oder Pyrophosphat ist bei den Bädern zulässig, jedoch nicht erforderlich.

Vernickeln von Metallgegenständen durch Anreiben. Nach E. Jasset und A. Cinqualbre (D. R. P. Nr. 128 863) versieht man zunächst den betreffenden gut gereinigten Gegenstand in bekannter Weise mit einem Kupferüberzug, indem man den Gegenstand z. B. mit Hilfe eines Lappens o. dgl. mit einer Lösung von etwa folgender Zusammensetzung:

1000 Th. Wasser,
200 „ Kupfersulfat,
50 „ Schwefelsäure

befeuchtet. Alsdann wird das Nickel auf diesen Kupferüberzug mit Hilfe folgender Lösung aufgebracht, die man in der Weise bereitet, dass man in

1000 Th. Salzsäure,
60 „ Nickel,
30 „ Zinn,
10 „ Eisen

auflöst und zu der Lösung 30 Th. Schwefelsäure hinzufügt. Diese Lösung wird auf dem Kupferüberzug mittels eines Lappens oder dgl. ausgebreitet. Darauf wird dieser Lappen in fein gepulvertes Zink getaucht und der Gegenstand sodann mit dem Zinkpulver enthaltenden Lappen gerieben. Hierdurch bildet sich ein galvanisches Element mit Kupfer- und Zinkelektroden, das Nickel schlägt sich auf dem Kupfer nieder. Um eine Nickelschicht von gewünschter Stärke zu erhalten, ist es zweckmässig, das Verkupfern und Vernickeln wenigstens zweimal zu wiederholen. Der so behandelte Gegenstand wird dann mit viel Wasser gewaschen und ist sofort gebrauchsfähig.

Zum Verzinken metallischer Gegenstände reinigt man nach Cowper-Coles (D. R. P. Nr. 134594) zunächst die Oberfläche der mit dem Ueberzug zu versehenden Gegenstände auf irgend eine bekannte Weise, z. B. durch Abbeizen oder durch Behandlung mit einem Sandstrahlgebläse, bringt die Gegenstände sodann in einen metallenen Behälter und bedeckt sie mit Zinkstaub. Es empfiehlt sich, möglichst für Luftabschluss zu sorgen, zu welchem Zwecke ein geschlossener Behälter im Allgemeinen vorzuziehen ist. Diesen Behälter oder Kasten setzt man alsdann der Einwirkung der Wärme (die schwache Rothglühhitze des Eisens genügt hierfür) etwa eine halbe bis eine ganze Stunde lang aus, was davon abhängt, wie stark der herzustellende Ueberzug werden soll. Alsdann lässt man den Behälter abkühlen und nimmt die Gegenstände heraus. Diese erweisen sich nunmehr als mit einem glatten, zähen und fest anhaftenden Zinküberzuge auf ihrer Oberfläche versehen.

Dauerhaftes Verzinnen von Kupfer- und Messinggegenständen. Nach A. Kogel (D. R. P. Nr. 133911) wird der zu verzinnende Gegenstand zunächst mit einem harten Zinnüberzug versehen, der durch Beizen des Kupfer- oder Messinggeschirres, Verzinnen und schwaches Ausglühen hergestellt wird. Das Beizen und Verzinnen wird dann noch einmal, erforderlichenfalls noch mehrere Male, wiederholt, jedoch wird der Gegenstand dann etwas stärker geglüht. Hierdurch entsteht eine sehr harte und dauerhafte Zinnschicht auf dem Geschirr, indem durch das Glühen der Schmelzpunkt des Zinnes erhöht wird und eine nochmalige Schicht aufgetragen werden kann, ohne dass die untere abschmilzt. Auf diese Grundverzinnung wird nun das Glanzzinn in der bisher üblichen Weise aufgetragen, d. h. das Geschirr wird nochmals kurz gebeizt und dann ohne nachfolgendes Glühen glanzverzinnt.

Verbleiung von stabförmigen, metallenen Voll- oder Hohlkörpern. Nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 129 103) wird der mit Blei zu umkleidende stabförmige Körper durch eine mit flüssigem Blei gefüllte Wanne gezogen. An der Austrittsstelle wird er durch eine Röhre geführt, deren Querschnitt der Form und Stärke des mit Blei bekleideten Körpers entspricht. In dieser Röhre wird das bei der Längsbewegung des Stabes mit eindringende flüssige Blei durch Kühlung zum Erstarren gebracht. Die so entstandene feste Bleiverkleidung hindert das Auslaufen des flüssigen Bleis aus der Wanne.

Metallisirung beliebig gestalteter Unterlagen durch Ueberziehen bez. Tränken mit Lösungen von Verbindungen der Platinmetalle und des Goldes. Nach R. Langhans (D. R. P. Nr. 134 738) werden die Unterlagen überzogen bez. getränkt mit den Doppelverbindungen von Methylsulfid, Aethylsulfid, Propylsulfid, Butylsulfid (Normalbutylsulfid) und Amylsulfid (Isoamylsulfid) mit den Halogenverbindungen der Platinmetalle und des Goldes bez. der durch Umsetzung dieser Verbindungen erhaltenen halogenfreien Nitrate. Als Lösungsmittel für diese Verbindungen eignet sich vorzugsweise Bromoform, weil es die Bereitung hochconcentrirter Lösungen ermöglicht. Die Reduction erfolgt durch Erhitzen.

Ueberziehen von Metallen mit anderen Metallen durch Aufschmelzen. Nach A. Watzl (D. R. P. Nr. 129 212) wird das aufzuschmelzende Metall in der Form und Lage, welche es im verbundenen Zustande einnehmen soll, auf das zu überziehende Metall gebracht. Die Berührungsflächen sind möglichst oxydfrei herzustellen. Diese so auf einander gelegten Metalle werden in einen mittels Deckel verschliessbaren Kasten aus Gusseisen, Graphit, Scharmotte oder sonst einem feuerfesten Material gebracht, welcher der Form der Werkstücke entsprechend gestaltet sein kann. Der reichlich bemessene Zwischenraum wird ähnlich wie beim Abformen von Modellen mit einem feuerfesten, feinkörnigen und im eingestampften Zustande formhaltenden Stoff ausgefüllt. Nachdem die Kasten fest ausgestampft sind, werden sie mittels Deckel und eines feuerfesten Kittes luftdicht verschlossen. Zur Bildung der die Werkstücke umgebenden Form eignet sich vorzugsweise ein Gemisch von feuerfestem, thonhaltigen Sand mit Theer. Eine grosse Anzahl solcher Kasten kann dann in einen Muffel- oder Flammofen gebracht und bis zur Schmelztemperatur des aufzuschmelzenden Metalles erhitzt werden. Ist der genügende Wärmegrad erreicht, so müssen die Kasten mit Inhalt langsam zum Erkalten gebracht werden, worauf die überzogenen Platten, Stangen, Rohre (innen und aussen), Formstücke nach Herausnahme aus dem Sand geeignet sind, weiter zu dünnen Blechen, Drähten, Röhrchen oder polirten Formstücken sich verarbeiten zu lassen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 134 863) ist, so lange weniger grosse und einfach profilirte Metalle überzogen werden sollen, der einfachste Weg, das aufzuschmelzende Metall in entsprechender Stärke vor-

gewalzt auf das Kernmetall zu bringen. Bei schwierigeren Profilen und auch wenn der Ueberzug an einzelnen Stellen stärker sein soll, verfährt man zweckmässig so, dass das Kernmetall von allen Unreinlichkeiten und Oxyden gesäubert und gegebenenfalls mit Desoxydationsmitteln bestrichen wird. Sodann bringt man diesen Kern in eine feuerfeste Hohlform, welche dem überzogenen Stücke entspricht, und giesst das Ueberzugsmetall hinein. Sind die beiden Metalle auf solche Weise gut passend auf einander gebracht, wobei natürlich von einer richtigen Vereinigung noch nicht die Rede sein kann, so wird das umgegossene Kernmetall nach dem im Hauptpatent angegebenen Verfahren weiter behandelt.

Verfahren zum Ueberziehen von Stangen oder Röhren mit anderem Metall unter gleichzeitiger Verwendung von Desoxydationsmitteln. Nach A. Watzl (D. R. P. Nr. 131 607) erfahren die an den Oberflächen möglichst oxydfrei gemachten Stangen oder Röhren im Bereich einer Feuerung eine dauernde Drehung um ihre Längsachse. Hierbei werden gleichzeitig mit Hilfe von regelbaren Streuvorrichtungen zerkleinertes Ueberzugsmetall und zerkleinerte Desoxydationsmittel so aufgetragen, dass eine gleichmässige Ueberschmelzung von gewünschter Stärke stattfindet.

Vergoldung von Metallen mittels selbstthätiger Reduction. Nach Göttig (D. R. P. Nr. 134 428) wird zur Herstellung der Vergoldungsflüssigkeit in der Regel das Goldchlorid verwendet. Dieses wird in wässeriger Lösung mittels Lösungen von geeigneten Schwefelverbindungen, wie z. B. Natriumsulfid, Natriumarsenpersulfid, Rhodanalkalien u. s. w., zersetzt, wodurch man gewöhnlich unter Zusatz von Oxalsäure mit Alkohol und etw. anderen organischen Lösungsmitteln für gewisse Goldsalze, wie Rhodankaliumlösung, verschieden gefärbte Ueberzüge erhalten kann. So ergeben sich z. B. aus Goldchloridlösung mit Natriumsulfidlösung, Alkohol und Putzmitteln meistens bräunliche, aus Goldchloridlösung, Alkohol und Natriumarsenpersulfidlösung unter Bildung von Goldarsenpersulfid ($2\,Au_2S_3$, $As_2S_5$) mitunter röthliche Beläge, aus Goldchloridlösung mit überschüssiger Rhodanammoniumlösung, Alkohol und Oxalsäurelösung oder Weinsäurelösung meist gelbe Ueberzüge. Die Färbung der Vergoldungsschicht hängt selbstverständlich auch wesentlich von der Natur des zu vergoldenden Metalles ab. Die Concentration der Vergoldungsflüssigkeit ist je nach der angestrebten Schnelligkeit des Erfolges verschieden und muss erheblich höher sein, wenn die Vergoldung durch Einpinseln, als wenn sie durch Eintauchen geschehen soll.

Verfahren zum Emailliren von Gefässen, welche aus mehreren, an einander zu fügenden Stücken bestehen. Nach Angabe der Dubuque Enameling Company (D. R. P. Nr. 135 449) werden die einzelnen Stücke für sich mit Email überzogen und gebrannt. Nach Zusammensetzen des Gefässes wird auf der Aussen- und Innenseite nochmals eine Emailschicht aufgetragen und eingebrannt. Es soll hierdurch überall, insbesondere an den Fugen, ein rissfreier Ueberzug erhalten werden.

**Herstellung einer irisirenden Oberfläche auf metallischen oder metallisirten Gegenständen.** Nach D. Sinclair (D. R. P. Nr. 128 067) kommt zur Verwendung ein galvanisches Bad aus Aetzkali und Bleiglätte, welchem ein Zusatz von Kupferlösung gegeben wird, und zwar in einer Menge von etwa 200 g auf je 5 *l* Badflüssigkeit. Diese Kupferlösung wird in folgender Weise bereitet: 5 k Kaliumcyanid (95 Proc.) werden in 5 *l* Wasser gelöst, in die Lösung wird eine reine Kupferplatte gehängt und ein elektrischer Strom so lange durchgesendet, bis etwa 85 g Kupfer in Lösung gegangen sind. Als Kathode kommt eine Kupferplatte zur Anwendung, während der mit dem irisirenden Ueberzug zu versehende Gegenstand als Anode dient.

## Statistik.

(Bergbau und Hüttenwesen.)

**Deutschlands Bergwerkserzeugnisse** (Menge in t):

| | 1891 | 1895 | 1897 | 1898 | 1899 | 1900 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Steinkohlen . . | 78 715 653 | 79 169 276 | 91 054 982 | 96 809 652 | 101 639 753 | 109 290 237 |
| Braunkohlen . . | 20 536 625 | 24 788 363 | 29 419 508 | 31 648 898 | 34 204 666 | 40 498 019 |
| Graphit . . . | 3 824 | 3 751 | 3 861 | 4 593 | 5 196 | 9 248 |
| Asphalt . . . | 49 150 | 59 563 | 61 645 | 67 649 | 74 770 | 89 685 |
| Erdöl . . . . | 15 315 | 17 051 | 23 303 | 25 989 | 27 027 | 50 375 |
| **Salze:** | | | | | | |
| Steinsalz . . . | 666 793 | 686 940 | 763 412 | 807 792 | 861 123 | 926 563 |
| Kainit . . . . | 472 256 | 680 174 | 992 389 | 1 103 643 | 1 108 159 | 1 227 873 |
| Andere Kalisalze | 898 993 | 841 748 | 953 798 | 1 105 212 | 1 384 972 | 1 822 758 |
| Bittersalze . . | 7 454 | 7 328 | 2 601 | 2 444 | 2 032 | 1 750 |
| Boracit . . . | 177 | 150 | 198 | 230 | 188 | 282 |
| **Erze:** | | | | | | |
| Eisenerze . . . | 7 555 461 | 8 436 523 | 10 116 970 | 10 552 312 | 11 975 241 | 12 793 065 |
| Zinkerze . . . | 793 544 | 706 423 | 668 850 | 641 706 | 664 536 | 639 215 |
| Bleierze . . . | 159 215 | 161 614 | 150 178 | 149 311 | 144 370 | 148 257 |
| Kupfererze . . | 587 626 | 633 355 | 700 619 | 702 781 | 733 619 | 747 749 |
| Silber- und Golderze . . . . | 22 569 | 10 845 | 9 708 | 14 702 | 13 506 | 12 593 |
| Zinnerze . . . | 75 | 154 | 55 | 51 | 72 | 80 |
| Kobalt-, Nickel- und Wismutherze . . . | 1 074 | 5 180 | 3 355 | 3 157 | 1 270 | 4 495 |
| Antimonerze . . | 1 | 24 | — | — | — | — |
| Arsenikerze . . | 3 124 | 3 546 | 3 777 | 3 527 | 3 834 | 4 379 |
| Manganerze . . | 40 335 | 41 327 | 46 427 | 43 354 | 61 329 | 59 204 |
| Uran- u. Wolframerze . . . . | 47 | 29 | 38 | 50 | 50 | 43 |
| Schwefelkies . | 128 288 | 127 036 | 133 302 | 136 849 | 144 623 | 169 447 |
| Vitriol- u. Alaunerze . . . . | 2 406 | 351 | 225 | 188 | 583 | 350 |
| Deutsches Reich | 105 660 005 | 116 380 751 | 135 104 196 | 143 324 090 | 153 050 864 | 168 495 617 |
| Dazu: Eisenerze in Luxemburg | 3 102 060 | 3 913 077 | 5 349 010 | 5 348 951 | 6 014 394 | 6 171 229 |

**Bergwerks-Erzeugnisse.**

**(Werth in 1000 Mark):**

| | 1891 | 1895 | 1897 | 1898 | 1899 | 1900 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Steinkohlen . . | 589 518 | 588 895 | 648 939 | 710 233 | 789 449 | 966 065 |
| Braunkohlen . . | 54 166 | 58 011 | 66 251 | 73 380 | 78 450 | 98 497 |
| Graphit . . . | 294 | 203 | 265 | 392 | 481 | 546 |
| Asphalt . . . | 376 | 454 | 378 | 416 | 521 | 640 |
| Erdöl . . . . | 1 195 | 963 | 1 396 | 1 578 | 1 578 | 3 726 |
| **Salze:** | | | | | | |
| Steinsalz . . . | 2 979 | 3 108 | 3 217 | 3 389 | 3 828 | 4 242 |
| Kainit . . . . | 6 806 | 9 609 | 13 944 | 15 344 | 15 353 | 17 309 |
| Andere Kalisalze | 11 086 | 11 106 | 12 120 | 14 307 | 16 808 | 21 802 |
| Bittersalze . . | 65 | 60 | 23 | 21 | 17 | 15 |
| Boracit . . . | 51 | 35 | 41 | 43 | 35 | 44 |
| **Erze:** | | | | | | |
| Eisenerze . . . | 33 368 | 33 403 | 48 903 | 49 678 | 57 180 | 63 801 |
| Zinkerze . . . | 24 954 | 10 577 | 16 881 | 22 047 | 35 420 | 25 753 |
| Bleierze . . . | 16 656 | 12 940 | 13 016 | 13 113 | 14 112 | 18 072 |
| Kupfererze . . | 20 865 | 15 380 | 19 010 | 19 685 | 20 868 | 23 816 |
| Silber- und Golderze . . . . | 4 607 | 1 708 | 1 453 | 1 883 | 1 919 | 2 059 |
| Zinnerze . . . | 91 | 61 | 24 | 14 | 40 | 45 |
| Kobalt-, Nickel- und Wismutherze . . . . | 637 | 654 | 559 | 554 | 534 | 671 |
| Antimonerze . . | 0 | 1 | — | — | — | — |
| Arsenikerze . . | 130 | 141 | 224 | 208 | 245 | 317 |
| Manganerze . . | 810 | 498 | 461 | 447 | 711 | 734 |
| Uran- u. Wolframerze . . . . | 42 | 18 | 34 | 46 | 52 | 46 |
| Schwefelkies . . | 958 | 976 | 965 | 970 | 1 037 | 1 215 |
| Vitriol- u. Alaunerze . . . . | 6 | 2 | 1 | 1 | 3 | 2 |
| Deutsches Reich | 769 660 | 698 803 | 848 105 | 927 749 | 1 038 641 | 1 249 417 |
| Dazu: Eisenerze in Luxemburg | 6 040 | 7 672 | 11 185 | 11 147 | 12 990 | 13 827 |

**Deutschland. Gewinnung der hauptsächlichen Hütten-Erzeugnisse (Menge in t):**

| | 1891 | 1895 | 1897 | 1898 | 1899 | 1900 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Roheisen im Deutschen Reich | 4 096 224 | 4 769 687 | 6 009 008 | 6 366 900 | 7 160 203 | 7 549 655 |
| Darunter: | | | | | | |
| a) Masseln zur Giesserei | 603 302 | 714 178 | 923 654 | 1 081 415 | 1 246 535 | 1 255 652 |
| „ „ Flusseisenbereit. | 2 016 121 | 2 914 310 | 3 895 730 | 4 198 965 | 4 782 434 | 5 232 229 |
| „ „ Schweisseisenbereitung | 1 429 602 | 1 099 710 | 1 137 442 | 1 029 049 | 1 070 085 | 997 299 |
| b) Gusswaaren 1. Schmelzung | 36 964 | 31 712 | 41 234 | 45 440 | 48 672 | 50 525 |
| c) Bruch- und Wascheisen | 10 235 | 9 777 | 10 948 | 12 031 | 12 477 | 13 950 |
| Zink (Blockzink) | 139 353 | 150 286 | 150 739 | 154 867 | 153 155 | 155 790 |
| Blockblei | 95 615 | 111 058 | 118 881 | 132 742 | 129 225 | 121 513 |
| Kaufglätte | 3 123 | 3 433 | 3 341 | 3 857 | 3 562 | 3 088 |
| Blockkupfer | 24 092 | 25 777 | 29 408 | 30 695 | 34 634 | 30 929 |
| Schwarzkupfer und Kupferstein | 596 | 789 | 315 | 62 | 95 | 4 207 |
| Silber (Reinmetall) | k 443 841 | k 391 979 | k 448 068 | k 480 578 | k 467 590 | k 415 785 |
| Gold (Reinmetall) | k 2 427 | k 3 547 | k 2 781 | k 2 847 | k 2 605 | k 3 055 |
| Zinn (Handelswaare) | 287 | 884 | 929 | 993 | 1 481 | 2 031 |
| Schwefelsäure | 509 050 | 605 740 | 702 445 | 754 151 | 813 141 | 829 376 |
| Rauchendes Vitriolöl | 3 082 | 3 188 | 4 685 | 14 092 | 19 526 | 20 495 |
| Kupfervitriol | 3 502 | 4 638 | 5 549 | 4 352 | 5 142 | 5 076 |
| Andere Hütten-Erzeugnisse [1] | 21 805 | 24 010 | 27 889 | 28 983 | 30 771 | 29 595 |
| Deutsches Reich | 4 897 175 | 5 699 886 | 7 053 639 | 7 492 177 | 8 351 405 | 8 752 174 |
| Dazu: Roheisen in Luxemburg | 544 994 | 694 814 | 872 458 | 945 866 | 982 980 | 970 885 |
| **Werth in 1000 Mark:** | | | | | | |
| Roheisen im Deutschen Reich | 210 130 | 211 215 | 310 693 | 336 781 | 411 283 | 491 759 |
| Darunter: | | | | | | |
| a) Masseln zur Giesserei | 35 928 | 35 225 | 51 196 | 61 378 | 75 113 | 88 337 |
| „ „ Flusseisenbereit. | 100 946 | 126 101 | 194 837 | 214 634 | 268 650 | 330 465 |
| „ „ Schweisseisenbereitung | 68 364 | 46 254 | 59 806 | 56 049 | 61 255 | 65 929 |
| b) Gusswaaren 1. Schmelzung | 4 362 | 3 226 | 4 375 | 4 236 | 5 657 | 6 337 |
| c) Bruch- und Wascheisen | 530 | 409 | 479 | 484 | 608 | 691 |
| Zink (Blockzink) | 62 557 | 41 637 | 50 477 | 58 834 | 72 951 | 62 067 |
| Blockblei | 23 266 | 22 278 | 28 641 | 34 222 | 37 260 | 40 697 |
| Kaufglätte | 789 | 763 | 855 | 1 062 | 1 083 | 1 067 |
| Blockkupfer | 27 812 | 23 276 | 30 182 | 32 728 | 50 076 | 46 934 |
| Schwarzkupfer und Kupferstein | 185 | 200 | 58 | 9 | 16 | 2 458 |
| Silber (Reinmetall) | 58 877 | 34 403 | 36 381 | 38 157 | 37 832 | 34 653 |
| Gold (Reinmetall) | 6 760 | 9 877 | 7 737 | 7 913 | 7 259 | 8 523 |
| Zinn (Handelswaare) | 525 | 1 065 | 1 151 | 1 489 | 3 483 | 5 291 |
| Schwefelsäure | 17 217 | 17 333 | 17 987 | 19 707 | 22 050 | 23 340 |
| Rauchendes Vitriolöl | 638 | 362 | 331 | 642 | 898 | 942 |
| Kupfervitriol | 1 156 | 1 366 | 1 880 | 1 426 | 1 843 | 2 348 |
| Andere Hütten-Erzeugnisse [1] | 8 352 | 6 745 | 9 358 | 9 484 | 10 417 | 12 169 |
| Deutsches Reich | 418 264 | 370 520 | 495 731 | 542 454 | 656 451 | 732 248 |
| Dazu: Roheisen in Luxemburg | 22 298 | 25 737 | 39 454 | 41 971 | 44 592 | 59 387 |

1) Dazu gehören: Quecksilber, Nickel und nickelhaltige Nebenproducte, Blaufarbwerkproducte, Wismuth (Metall), Uranpräparate, Cadmium (Kaufwaare), Zinnsalz (Chlorzinn), Antimon, Mangan, Arsenikalien, Selen, Schwefel, Eisenvitriol, Gemischter Vitriol, Zinkvitriol, Nickelvitriol, Farbenerden.

**Kohlenproduction[1]) im Deutschen Reich 1901.**

| | Steinkohlen t | Braunkohlen t | Koks t |
|---|---|---|---|
| Oberbergamtsbezirk Breslau | 29 888 328 | 943 687 | 632 961 |
| „ Halle a. S. | 11 194 | 29 598 574 | — |
| „ Clausthal | 830 292 | 653 066 | 34 270 |
| „ Dortmund | 58 164 745 | — | 8 052 138 |
| „ Bonn | 12 096 852 | 6 161 486 | 380 388 |
| Preussen | 100 991 411 | 37 356 813 | 9 099 757 |
| Bayern | 1 203 647 | 24 365 | — |
| Sachsen | 4 411 370 | 1 626 928 | 62 978 |
| Hessen | — | 307 088 | 738 |
| Braunschweig | — | 1 566 581 | — |
| Sachsen-Meiningen u. s. w. | 12 880 | 58 872 | — |
| Sachsen-Altenburg | — | 2 188 335 | — |
| Anhalt | — | 1 363 833 | — |
| Elsass-Lothringen | 1 202 871 | — | — |
| Baden, Mecklenburg-Schwerin | 2 830 | 12 210 | — |
| Deutsches Reich | 107 825 009 | 44 505 025 | 9 163 473 |

**Kohlensyndicat. Steinkohlenproduction:**

| | Preussens t | des Ruhrbeckens t | der Syndicatszechen t | der fiscalischen Saargruben t | Oberschlesiens t |
|---|---|---|---|---|---|
| 1892 | 65 442 558 | 36 969 549 | | 6 258 830 | 16 437 489 |
| 1893 | 67 657 844 | 38 702 999 | 33 539 230 | 5 883 177 | 17 109 736 |
| 1894 | 70 643 979 | 40 734 027 | 35 044 225 | 6 591 862 | 17 204 672 |
| 1895 | 72 621 509 | 41 734 027 | 35 347 730 | 6 886 098 | 18 066 401 |
| 1896 | 78 993 655 | 45 008 660 | 38 916 112 | 7 705 671 | 19 613 189 |
| 1897 | 84 253 393 | 48 519 899 | 42 195 352 | 8 258 404 | 20 627 961 |
| 1898 | 89 573 528 | 51 306 294 | 44 865 536 | 8 768 562 | 22 489 707 |
| 1899 | 94 740 829 | 55 072 422 | 48 024 014 | 9 025 071 | 23 470 095 |
| 1900 | 101 966 158 | 60 119 378 | 52 080 898 | 9 397 253 | 24 829 284 |
| 1901 | 101 203 807 | 59 004 609 | 50 411 926 | 9 376 023 | 25 251 943 |

Oesterreich lieferte im J. 1901:

| | Steinkohlen | Braunkohlen |
|---|---|---|
| | 11 738 840 t | 22 473 510 t |
| davon Böhmen | 4 005 135 | 18 346 867 |
| Niederösterreich | 62 413 | 17 385 |
| Mähren | 1 665 840 | 187 051 |
| Schlesien | 5 017 451 | 1 306 |
| Steiermark | 146 | 2 725 910 |
| Galizien | 987 854 | 112 784 |

1) Vgl. F. Fischer: Die Brennstoffe Deutschlands und der übrigen Länder (Braunschweig 1901).

ferner an Hüttenproducten:

| | | 1900 | 1901 |
|---|---|---|---|
| Gold | k | 70,99 | 46,56 |
| Silber | „ | 39 571,76 | 40 204,91 |
| Quecksilber | t | 510 | 525 |
| Kupfer | „ | 881 | 776 |
| Frischroheisen | „ | 879 132 | 884 844 |
| Gussroheisen | „ | 121 075 | 145 356 |
| Blei | „ | 10 650 | 10 161 |
| Glätte | „ | 1 288 | 1 317 |
| Zink | „ | 6 742 | 7 558 |
| Zinn | „ | 40 | 49 |
| Antimon | „ | 153 | 114 |

Bergbau und Hüttenwesen Russlands i. J. 1898 und 1899. Nach amtlichen Quellen zusammengestellt von Loransky. Petersburg 1901; Menge in t:

| | 1898 | 1899 |
|---|---|---|
| Gold | 38,8 | 38,9 |
| Silber | 5,1 | 4,4 |
| Platin | 6 | 5,9 |
| Blei | 241 | 321,8 |
| Kupfer | 7 291 | 7 534,8 |
| Zink | 5 665 | 6 322,7 |
| Zinn | — | — |
| Quecksilber | 362 | 362,0 |
| Roheisen | 2 241 460 | 2 708 761,0 |
| Manganerz | 329 301 | 659 295,0 |
| Chromeisenstein | 15 468 | 19 164,0 |
| Schwefelkies | 24 572 | 23 243,2 |
| Steinkohle | 12 308 382 | 13 974 433,0 |
| Naphta | 9 002 871 | 9 809 163,0 |
| Kochsalz | 1 505 715 | 1 681 407,0 |
| Kir (Erdwachs) | 964 | 1 146,5 |

Bergbau und Hütten Italiens (Menge in t):

| | | 1900 | 1901 |
|---|---|---|---|
| Kohlen (Anthracit, Lignit u. s. w.) | | 479 896 | 425 614 |
| Torf | | — | 28 233 |
| Schwefelerze | | 3 628 643 | 3 726 916 |
| Steinsalz | | 18 331 | 23 054 |
| Kochsalz | | 10 890 | 10 690 |
| Erdöl | | 1 683 | 2 246 |
| Borsäure | | 2 491 | 2 558 |
| Gusseisen | t | 42 571 | 30 890 |
| Eisen | „ | 190 518 | 180 729 |
| Stahl- und Weissblech | „ | 125 887 | 130 860 |
| Gold | k | 57,5 | 4,1 |
| Silber | „ | 31 168,5 | 32 463,9 |
| Blei | t | 23 763 | 25 796 |
| Quecksilber | „ | 260 | 278 |
| Antimon | „ | 1 174 | 1 721 |
| Kupfer und Legirungen | „ | 2 797 | 9 639 |
| Zink | „ | 547 | 511 |
| Zinn | „ | 15 | 6 |
| Schwefel | „ | 544 119 | 592 188 |
| Kochsalz | „ | 338 034 | 401 443 |
| Mineralöle | „ | 12 751 | 8 119 |

Frankreich und Algier im J. 1900:

| | |
|---|---|
| Steinkohle | 30 957 000 t |
| Anthracit | 1 764 000 |
| Braunkohle | 683 000 |
| Torf | 95 630 |
| Die Hüttenwerke erzeugten: | |
| Gusseisen erster Schmelzung | 2 714 300 t |
| Schmiedeisen | 708 300 |
| Stahl | 1 226 500 |
| Gold | 203 k |
| Silber | 85 646 |
| Blei aus Erzen | 15 210 t |
| Zink | 36 305 |
| Kupfer | 6 446 |
| Nickel | 1 700 |
| Aluminium | 1 026 |
| Antimon | 1 573 |

Von dem erzeugten Silber entstammen nur 14 100 k einheimischen Erzen. Die angegebene Production von Blei umfasst nur die aus Erzen, nicht die aus ausländischem Werkblei. Das erzeugte Zink stammt grösstentheils, das gewonnene Gold und Kupfer fast ausschliesslich aus ausländischen Erzen. Andererseits wurden von den einheimischen Zinkerzen nur 24 000 t auf französischen Hütten zu Gute gemacht, die übrige Menge ging ins Ausland.

Spanien im J. 1900:

| | |
|---|---|
| Steinkohle | 2 514 545 t |
| Anthracit | 68 427 |
| Lignit | 91 133 |
| Eisenerze | 8 675 749 |
| Kupfererze | 2 714 714 |
| Hütten: | |
| Roheisen | 91 126 t |
| Stabeisen | 54 307 |
| Stahl | 144 355 |
| Eisen- und Stahldraht | 4 100 |
| Blei | 98 189 |
| Silberhaltiges Blei | 74 341 |
| Silber | 99 901 k |
| Gold | 13 |
| Feinkupfer | 5 t |
| Schwarzkupfer | 29 652 |
| Kupferstein | 18 159 |
| Zink in Broden | 2 855 |
| Zink gewalzt | 2 756 |
| Quecksilber | 1 095 |

Schweden im J. 1901:

| | |
|---|---|
| Steinkohlen | 271 509 t |
| Eisenerze | 2 795 160 |
| Roheisen | 528 375 |
| Blei | 988 |
| Kupfer | 137 |
| Gold | 63 k |
| Silber | 1 557 |

Die Steinkohlenförderung Englands betrug (in tons à 1016 k):

| | 1900 | 1901 |
|---|---|---|
| Northumberland . . . | 11514521 | 11274005 |
| Durham . . . . . . | 34800719 | 33954438 |
| Yorkshire . . . . . | 28247249 | 26972969 |
| Lancs. und Cheshire . . | 25541659 | 24260719 |
| Derbyshire . . . . . | 15243031 | 14907344 |
| Notts. und Leicester . . | 10732520 | 10209617 |
| Staffs. . . . . . . . | 14222743 | 13122272 |
| S.-Wales und Mon. . . | 39328209 | 39209059 |
| W.-Schottland . . . . | 24244106 | 23587812 |
| Fife . . . . . . . | 5882831 | 6053865 |
| Die übrigen Bezirke . . | 15412575 | 15487140 |
| Vereinigtes Königreich . | 225170163 | 219037240 |

Kohlenförderung der Vereinigten Staaten i. J. 1900 und 1901 (Mengen in Millionen long tons):

| Bituminöse Kohle: | 1900 | 1901 |
|---|---|---|
| Alabama . . . . . . . . . | 8,3 | 9,1 |
| Arkansas . . . . . . . . . | 1,4 | 1,8 |
| Californien . . . . . . . . | 0,2 | 0,2 |
| Colorado . . . . . . . . . | 5,2 | 5,7 |
| Georgia und North-Carolina . . | 0,3 | 0,4 |
| Illinois . . . . . . . . . . | 25,1 | 27,3 |
| Indiana . . . . . . . . . . | 6,4 | 7,0 |
| Indian Territory . . . . . . | 2,0 | 2,4 |
| Jowa . . . . . . . . . . | 5,2 | 5,6 |
| Kansas . . . . . . . . . . | 4,4 | 4,9 |
| Kentucky . . . . . . . . . | 5,1 | 5,5 |
| Maryland . . . . . . . . . | 4,0 | 5,1 |
| Michigan . . . . . . . . . | 0,8 | 1,0 |
| Missouri . . . . . . . . . | 3,2 | 3,8 |
| Montana . . . . . . . . . | 1,6 | 1,4 |
| New-Mexiko . . . . . . . . | 1,3 | 1,0 |
| North-Dakota . . . . . . . . | 0,1 | 0,2 |
| Ohio . . . . . . . . . . . | 19,1 | 19,7 |
| Oregon . . . . . . . . . . | 0,06 | 0,07 |
| Pennsylvania . . . . . . . . | 79,6 | 82,9 |
| Tennessee . . . . . . . . . | 3,7 | 3,5 |
| Texas . . . . . . . . . . | 1 | 1,1 |
| Utah . . . . . . . . . . . | 1,1 | 1,3 |
| Virginia . . . . . . . . . | 2,1 | 3,0 |
| Washington . . . . . . . . | 2,4 | 2,6 |
| West-Virginia . . . . . . . | 22 | 23,8 |
| Wyoming . . . . . . . . . | 4 | 4,5 |
| | 209,7 | 224,8 |
| Dazu | | |
| Pennsylvanischer Anthracit . . | 57 | 67,5 |

Die Steinkohlenförderung hat sich also viel stärker entwickelt als die Anthracitförderung.

**Kohlenförderung der Erde** im J. 1900 betrug fast 800 Millionen Tonnen [1]; darunter

| | Production | Werth der Production am Erzeugungsorte | Durchschnittspreis für 1 Tonne |
|---|---|---|---|
| | t | Frcs. | Frcs. |
| Indien und engl. Besitzungen in Asien . . . . . . . St. [2] | 6 217 000 | 33 845 000 | 5,44 |
| Australien . . . . . . St. | 5 495 000 | 41 386 000 | 7,53 |
| Japan . . . . . . . . St. | 5 220 000 | 48 322 000 | 9,25 |
| Canada . . . . . . . . St. | 4 141 000 | 46 827 000 | 11,30 |
| Südafrikanische Republik . St. | 1 938 000 | 16 856 000 | 8,70 |
| Neuseeland . . . . . . . St. | 991 000 | 12 298 000 | 12,41 |
| Capland u. engl. Besitzungen in Afrika . . . . . . St. | 583 000 | 5 263 000 | 9,02 |
| Französ. Colonien u. Schutzgebiete . . . . . . St. | 194 000 | 3 880 000 | 20,00 |
| Tasmanien . . . . . . St. | 45 000 | 956 000 | 21,32 |
| Portugal . . . . . . . St. | 22 200 | 454 000 | 20,43 |
| Griechenland . . . . . B. [3] | 13 000 | 131 000 | 10,04 |
| Neufundland . . . . . St. | 5 080 | 104 000 | 20,40 |

(Nach der „Statistique de l'Industrie minérale en France pour l'année 1900", Paris 1901.) X.

Die Koksproduction der Welt im J. 1900.

| | | Summe |
|---|---|---|
| **Europa:** | | |
| England . . . . . . . . . | 10 000 000 t | |
| Deutschland . . . . . . . . | 14 952 947 | |
| Frankreich . . . . . . . . | 1 800 000 | |
| Belgien . . . . . . . . . | 2 434 678 | |
| Oesterreich-Ungarn und Bosnien | 1 238 000 | |
| Russland . . . . . . . . . | 1 165 000 | |
| Schweden, rund . . . . . . . | 9 005 | |
| Spanien . . . . . . . . . | 350 370 | |
| Italien, rund . . . . . . . . | 26 000 | |
| Dänemark . . . . . . . . | 16 500 | 31 992 500 t |
| **Amerika:** | | |
| Vereinigte Staaten von Amerika | 17 701 713 | |
| Canada . . . . . . . . . | 157 134 | 17 858 847 |
| **Australien** . . . . . . . . | | 126 213 |
| **Asien:** | | |
| Japan, geschätzt . . . . . | | 30 000 |
| | | 50 007 560 t |

(Nach einer Mittheilung des Westfälischen Kokssyndicats.)

---

1) Vgl. F. Fischer: Die Brennstoffe Deutschlands und der übrigen Länder der Erde S. 39.

2) St. = Steinkohle. 3) B. = Braunkohle.

**Metallgewinnung in den Vereinigten Staaten**[1]) **nach Day (1 long ton = 1016 k, 1 short ton = 907 k, 1 ounce = 31,1 g):**

| | | 1900 Menge | 1901 Menge |
|---|---|---|---|
| Roheisen | long tons | 13 789 242 | 15 878 354 |
| Silber | troy Unzen | 57 647 000 | 59 653 788 |
| Gold | troy Unzen | 3 829 897 | 3 880 578 |
| Kupfer | Pfund | 606 117 166 | 597 443 212 |
| Blei | short tons | 270 824 | 270 700 |
| Zink | short tons | 123 886 | 140 822 |
| Quecksilber | Flaschen von 76,5 Pfd. | 28 317 | 29 727 |
| Aluminium | Pfund | 7 150 000 | 7 150 000 |
| Antimon | short tons | 4 226 | 2 649 |
| Nickel | Pfund | 9 715 | 6 700 |
| Zinn | Pfund | — | — |
| Platin | troy Unzen | 400 | 1 827 |
| Weichkohle | short tons | 212 513 912 | 225 607 649 |
| Pennsylvania Hartkohle | long tons | 51 221 353 | 60 242 560 |
| Naturgas | | — | — |
| Petroleum | Barrels von 42 Gallonen | 63 362 704 | 69 389 194 |

Die Entwickelung der amerikanischen Roheisenerzeugung der letzten Jahrzehnte zeigt die nachstehende Tabelle:

| | |
|---|---|
| 1892 | 9 303 512 t |
| 1893 | 7 238 494 |
| 1894 | 6 763 906 |
| 1895 | 9 597 449 |
| 1896 | 8 761 097 |
| 1897 | 9 807 123 |
| 1898 | 11 962 317 |
| 1899 | 13 838 634 |
| 1900 | 14 009 870 |
| 1901 | 16 132 408 |

Production von Aluminium. Im Jahre 1901 wurden in den Vereinigten Staaten von Amerika 3244 t, Frankreich 1111 t, Grossbritannien 600 t und der Schweiz 1300 t, in den genannten Ländern zusammen also 6255 t Aluminium im Werthe von ungefähr 18 Millionen Franken gewonnen. In den Vereinigten Staaten, in welchen man zur Darstellung des Aluminiums das Hallverfahren anwendet, hofft man, dass die Production im Jahre 1902 4000 t übersteigen wird.

1) Wann wird hier endlich das metrische Maass- und Gewichtssystem eingeführt!

Silberproduction der Erde:

| Staaten und Gebiete | Productions-jahr | Pro-duction in k | Gesammt-werth in Francs | Durch-schnitts-preis für 1 k in Francs |
|---|---|---|---|---|
| Vereinigte Staaten | 1900 | 1 853 888 | 191 445 000 | 103 |
| Mexico | 1900 | 1 794 168 | 179 416 800 | 100 |
| Australasien | 1900 | 683 716 | 70 174 000 | 102 |
| Bolivia | 1900 | 324 490 | 33 187 000 | 102 |
| Chile | 1900 | 179 552 | 17 816 000 | 99 |
| Deutsches Reich | 1900 | 168 349 | 17 340 000 | 103 |
| Peru | 1900 | 141 900 | 14 190 000 | 100 |
| Spanien | 1900 | 140 457 | 18 259 000 | 130 |
| Canada | 1900 | 139 616 | 14 241 000 | 102 |
| Columbia | 1900 | 87 089 | 8 907 000 | 102 |
| Japan | 1900 | 56 308 | 5 630 800 | 100 |
| Centralamerika | 1900 | 45 000 | 4 465 000 | 99 |
| Oesterreich | 1900 | 40 037 | 4 124 000 | 103 |
| Griechenland | 1900 | 31 472 | 3 147 000 | 100 |
| Italien | 1900 | 23 440 | 2 276 000 | 97 |
| Ungarn | 1900 | 20 084 | 2 422 000 | 120 |
| Frankreich | 1900 | 14 067 | 1 406 700 | 100 |
| Türkei | 1900 | 13 352 | 1 335 000 | 100 |
| Argentinien | 1900 | 11 930 | 1 184 000 | 99 |
| Grossbritannien und Irland | 1900 | 5 936 | 566 000 | 95 |
| Norwegen | 1899 | 4 785 | 478 500 | 100 |
| Russland | 1900 | 3 489 | 348 900 | 100 |
| Holländisch-Indien | 1900 | 2 292 | 229 200 | 100 |
| Schweden | 1900 | 2 113 | 218 000 | 103 |
| Algerien | 1900 | 89 | 8 900 | 100 |
| Zusammen (rund) | | 5 787 619 | 592 816 000 | 102 |

(Nach der vom französischen Arbeitsministerium herausgegebenen „Statistique de l'Industrie minérale en France pour l'année 1900". Appendice.)

Goldproduction der Welt (nach Eng. Min.):

| Länder | 1899 k | 1900 k | 1901 k |
|---|---|---|---|
| Vereinigte Staaten | 105 471,0 | 117 604,6 | 120 691,0 |
| Canada | 31 674,6 | 41 992,4 | 36 807,4 |
| Neufundland | 80,9 | 74,6 | 65,6 |
| Mexico (a) | 13 960,1 | 14 158,3 | 15 554,2 |
| Centralamerika | 790,0 | 1 203,7 | 1 549,8 |
| Nordamerika | 151 976,6 | 175 033,6 | 174 668,0 |

| Länder | 1899 k | 1900 k | 1901 k |
|---|---|---|---|
| Argentinien | 112,8 | 65,7 | 65,7 |
| Bolivia | 225,6 | 225,6 | 263,3 |
| Brasilien | 3 348,1 | 3 975,4 | 4 514,0 |
| Chile (b) | 1 434,1 | 1 354,2 | 677,1 |
| Columbia | 3 462,2 | 3 460,7 | 3 114,7 |
| Ecuador | 188,1 | 300,9 | 394,9 |
| Guiana (Britisch) | 3 367,5 | 3 441,0 | 2 862,3 |
| „ (Holländisch) | 838,9 | 842,3 | (e) 900,0 |
| „ (Französisch) | 2 490,5 | 2 126,0 | 1 805,6 |
| Peru | 1 295,0 | 1 815,0 | 2 499,6 |
| Uruguay | 61,0 | 71,0 | 75,0 |
| Venezuela | 1 530,0 | 1 530,0 | (e) 1 530,0 |
| Südamerika | 18 353,8 | 19 207,8 | 18 700,2 |
| Oesterreich | 75,7 | 70,9 | (e) 70,9 |
| Ungarn | 3 069,0 | 3 270,1 | (e) 3 270,1 |
| Frankreich | 270,0 | 203,0 | (e) 203,0 |
| Deutschland (d) | 112,0 | 112,0 | (e) 112,0 |
| Italien | 113,3 | 57,5 | (e) 57,5 |
| Norwegen | 2,3 | 2 700,0 | (e) 2 700,0 |
| Russland | 36 056,3 | 33 354,2 | 38 988,5 |
| Spanien | 12,4 | 11,7 | (e) 11,2 |
| Schweden | 106,2 | 106,2 | 88,5 |
| Türkei | 11,6 | 11,6 | (e) 20,0 |
| Grossbritannien und Irland | 88,5 | 396,8 | 300,6 |
| Europa | 39 917,3 | 40 294,0 | 45 822,3 |
| Transvaal | 109 782,6 | 10 846,9 | 7 432,9 |
| Abessinien | (e) 626,0 | 1 053,3 | 1 053,3 |
| Rhodesien | 1 687,0 | 2 468,0 | 4 626,4 |
| Sudan | (e) 84,0 | 84,0 | 84,0 |
| Westküste | 1 005,7 | 1 128,5 | 933,0 |
| Madagaskar | (c) 344,0 | 1 041,0 | 1 128,5 |
| Mozambique | (e) 168,4 | 263,6 | 384,9 |
| Afrika | 113 697,7 | 16 885,3 | 15 643,0 |
| Borneo (Britisch) | 347,3 | 616,9 | 677,1 |
| China | 8 501,4 | 6 470,1 | 4 514,0 |
| Ostindien (Holländisch) | 225,0 | 827,5 | 1 354,2 |
| Indien (Britisch) | 14 214,0 | 15 946,0 | 14 178,2 |
| Japan | 1 679,4 | 2 180,0 | (e) 2 800,0 |
| Korea | 2 206,9 | 2 733,3 | 3 460,7 |
| Malay-Halbinsel | 512,0 | 530,2 | 559,8 |
| Nicht näher bestimmt | 677,1 | 677,1 | 677,1 |
| Asien | 28 363,1 | 29 931,1 | 27 721,1 |
| Australien | 118 500,0 | 110 978,5 | 115 947,8 |
| Insgesammt | 470 808,5 | 392 330,3 | 398 504,9 |

(a) Zahlen gründen sich auf den Export an Erzen, Steinen, Münzen u. s. w. (b) Berechnet aus dem Export. (c) Von der Statistique de l'Industrie minérale. (d) Production aus einheimischen Erzen. (e) Geschätzt von dem Director der Münze in den Vereinigten Staaten (G. E. Roberts).

III. Gruppe.

# Chemische Fabrikindustrie.

## Schwefelsäure.

Verfahren zur Darstellung poröser und widerstandsfähiger Träger für katalytische Substanzen[1]) nach Badische Anilin- und Soda-Fabrik (D. R. P. Nr. 131 871). Es wurde gefunden, dass hochporöse Körper von grosser Widerstandsfähigkeit gegen die bei der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Contactprocess wirkenden chemischen und physikalischen Einflüsse erhalten werden können, wenn man die Oxyde, Hydroxyde oder solche Salze der Alkalien, Erdalkalien, Erden oder Metalle, welche eine flüchtige Säure, z. B. Salzsäure, Kohlensäure, Essigsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, enthalten, mit Salzen innig mischt und erhitzt, welche aus einer flüchtigen Base, wie Ammoniak einerseits und einer schwer- bez. nichtflüchtigen Säure, wie Schwefelsäure, Molybdänsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure, andererseits bestehen. — Der beim Erhitzen sich abspielende chemische Process besteht in einer einfachen bez. doppelten Umsetzung, welche in der Weise erfolgt, dass sich die schwer- bez. nichtflüchtigen Säuren mit den schwerflüchtigen Basen vereinigen, während die leichtflüchtigen Säuren und Basen bez. die leichtflüchtigen Basen und Wasser entweichen und hierdurch zugleich der zurückbleibenden Salzmasse einen hohen Grad von Porosität verleihen. — Es war selbstverständlich nicht vorauszusehen, dass bei der beschriebenen Wechselwirkung zweier Verbindungen im Schmelzfluss poröse Körper entstehen würden. Noch weniger konnte man im Voraus sagen, ob etwa entstehende Körper von poröser Structur einen solchen Grad von Porosität und gleichzeitig von Druckfestigkeit, sowie von chemischer Widerstandsfähigkeit besitzen würden, dass sie für die Anwendung als Contactunterlagen geeignet seien, und zwar in weit höherem Maasse als z. B. Bimsstein, poröser Thon u. s. w. — Durch geeignete Auswahl der auf ein-

1) Der Wichtigkeit wegen sollen auch diesmal die Patente bez. Contactverfahren wörtlich mitgetheilt werden; vgl. J. 1900, 301; 1901, 415.

ander einwirkenden Substanzen und der Mischungsverhältnisse, event. unter Zusatz von so wenig Wasser oder anderen indifferenten Flüssigkeiten, dass ein teigartiger, steifer Brei erhalten wird, kann man verschiedene Grade von Porosität, Druckfestigkeit und Unveränderlichkeit erreichen. In manchen Fällen ist es angezeigt, den einen Componenten dem anderen während der Umwandlung portionenweise zuzusetzen. Auch können Gemische von mehr als zwei Componenten verwendet werden. — Die so erhaltenen porösen Massen werden sodann, nach einer event. noch vorzunehmenden geeigneten Körnung, in üblicher Weise mit der katalytischen Substanz (z. B. Platin in Form seiner löslichen Salze) beladen. Mit dem gleichen Erfolge kann man jedoch letztere auch vor Beginn der Schmelzoperation zusetzen, wobei man dann eine unmittelbar verwendbare Contactmasse erhält. Die auf die eine oder andere Weise dargestellten Contactkörper zeichnen sich durch eine sehr hohe Wirksamkeit aus und gestatten, ähnlich dem Platinasbest, die Darstellung von $SO_3$ nach dem Contactprocess in nahezu quantitativer Weise durchzuführen. Sie bieten diesem gegenüber den Vortheil der einfacheren Art des Einfüllens und den weiteren, dass man zu ihrer Anordnung im Contactapparat keiner den Druck der einzelnen Theile oder Schichten auf einander aufhebender Einrichtungen bedarf. — Zur Erläuterung des Verfahrens dienen folgende Beispiele. Beispiel I: Gleiche Gewichtstheile von Mangancarbonat und Ammonphosphat werden fein gepulvert und gemischt und so lange erhitzt, bis keine Dämpfe von Ammoncarbonat mehr entweichen. Die erhaltene poröse Masse wird bis zur geeigneten Korngrösse zerkleinert. — Beispiel II: 315 Gewichtstheile Baryumhydroxyd ($Ba(OH)_2 + 8 H_2O$) werden geschmolzen, bis kein Wasser mehr weggeht. Der Rückstand wird nach dem Abkühlen mit 88 Gewichtstheilen Ammoniumphosphat innig verrieben und erhitzt, bis keine Veränderung der Masse mehr wahrzunehmen ist. — Beispiel III: 1 Gewichtstheil krystallisirtes Chlorcalcium wird zum Schmelzen erhitzt. In die geschmolzene Masse wird 1 Gewichtstheil gepulvertes Ammonsulfat eingerührt, so dass ein gleichmässiger Brei entsteht. Dieser wird sodann weiter erhitzt, bis keine Ammoniakverbindungen mehr entweichen. — Beispiel IV: 107 Gewichtstheile Eisenhydroxyd und 132 Gewichtstheile Ammonphosphat werden fein gepulvert, gemischt und mit wenig Wasser zu einer formbaren Masse angerührt, welche dann so lange erhitzt wird, bis kein Ammoniak mehr entweicht. — Das vorliegende Verfahren ist wesentlich verschieden von dem Verfahren des Patentes 102 244, nach welchem Contactkörper in der Weise hergestellt werden, dass man lösliche Salze der Alkalien, alkalischen Erden, Erden und der Metalle in wässeriger Lösung mit der Lösung eines Platinsalzes vermischt, diese gemischten Lösungen sodann eindampft und die sich abscheidenden Salzkrusten in geeignete Korngrösse bringt. Bei jenem Verfahren wird die Porosität der Contactsubstanzunterlagen durch das Eindampfen der Lösungen bereits fertig gebildeter Salze hervorgebracht, während die Porosität der nach vorliegendem Verfahren darstellbaren Unterlagen für

Contactsubstanzen durch das bei der weiter oben näher beschriebenen Wechselwirkung stattfindende Entweichen flüchtiger Reactionsproducte und gewissermaassen im Schmelzfluss erzeugt wird. — Das vorliegende Verfahren ist aber auch verschieden von der Arbeitsweise, welche in genannter Patentschrift auf Seite 2, linke Spalte, Zeile 11 bis 14 beschrieben wird, und nach welcher Chloride und Carbonate von solchen Metallen, welche lösliche Sulfate bilden, verwendet werden können, welche mit Platin imprägnirt werden und beim Beginn des Processes unter Entwickelung ihrer Säure zunächst in Sulfate übergehen. Denn während bei letztgenanntem Verfahren die Umwandlung in die Contactkörper erst nach Beginn des Contactprocesses erfolgt und somit die ursprüngliche Befestigung des Platins auf der Unterlage durch die Veränderung der Unterlage gleichfalls beim Contactprocess modificirt wird, sind die vorliegenden Contactkörper von vornherein derart dargestellt, dass sie in dem Contactapparat durch die Wirkung der Schwefelsäure eine chemische Umsetzung nicht mehr erleiden können. Der hierdurch erreichte Vortheil besteht darin, dass man es vollkommen in der Hand hat, die Körnung der fertigen Contactmasse nach Belieben zu wählen, und dass keine Gefahr besteht, dass die verwendete Masse durch nachherige Umwandlung im Contactapparat ihr Gefüge verändert und zerfällt. Der technische Vortheil, der hierin liegt, wird am besten durch die Angaben der Patentschrift 102 244 selbst klar gestellt, denn es wird dort ausdrücklich mitgetheilt, dass bei der Verwendung von Chloriden oder Carbonaten meist eine Veränderung des Gefüges bez. eine Beeinträchtigung des festen Zusammenhanges der einzelnen Stücke vor sich geht, und es wird dies als Grund dafür bezeichnet, dass es rathsam sei, gerade von dieser Ausführungsform abzusehen. Im Gegensatz hierzu erhält man nach dem vorliegenden Verfahren druckfeste, sich im Contactapparat nicht weiter verändernde und vollkommen porös bleibende Unterlagen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung poröser und widerstandsfähiger Träger für katalytische Substanzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxyde und Hydroxyde sowie solche Salze der Alkalien, Erdalkalien, Erden und Metalle, welche eine flüchtige Säure enthalten, mit Salzen aus flüchtigen Basen und schwer- oder nichtflüchtigen Säuren trocken oder teigförmig innig mischt und erhitzt, bis keine gas- bez. dampfförmigen Producte mehr entweichen.

Verfahren zur Darstellung technisch eisenfreier rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure aus Schwefelsäureanhydrid unter Verwendung eiserner Absorptionsapparate nach Badische Anilin- und Soda-Fabrik (D. R. P. Nr. 133 247). Nach dem Verfahren des Patentes 113 933, betreffend: „Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid" gelingt es, die zur Darstellung von Schwefelsäure dienenden Röstgase derartig von allen Verunreinigungen zu befreien, dass es theoretisch möglich sein müsste, daraus vollkommen chemisch reine Schwefelsäure zu erhalten. Während es nun in der That erreicht wurde, hiernach

völlig arsen-, nitroso- und bleifreie Schwefelsäure darzustellen, gelang es bisher noch nicht, auf dem gleichen Wege Schwefelsäure ohne Eisengehalt zu gewinnen, weil in Folge der praktischen Nothwendigkeit, die Absorption des gebildeten Schwefelsäureanhydrids in eisernen Apparaten vorzunehmen, immer Eisen von der Schwefelsäure aufgenommen wurde. Es erschien daher unmöglich, auf diesem Wege zu einer eisenfreien Schwefelsäure zu gelangen. — Es wurde nun gefunden, dass es gelingt, technisch eisenfreie Schwefelsäure, z. B. eine nur 0,003 bis 0,001 Proc. und weniger Eisen enthaltende Säure direct nach dem Contactverfahren oder sonstwie aus eisenfreiem Schwefelsäureanhydrid in eisernen Apparaten herzustellen, wenn man die Absorption des Schwefelsäureanhydrids in einem zweckmässig schmiedeisernen, kühlbaren Absorptionsapparat durch eine solche rauchende Schwefelsäure vornimmt, welche einen Gehalt von mehr als 27 Proc. freiem Schwefelsäureanhydrid (etwa dem Hydrat $2\,H_2SO_4 + SO_3$ entsprechend) besitzt. Säuren von einer solchen Concentration haben nämlich, wie sich gezeigt hat, die Eigenschaft, dass sie Eisen, insbesondere Schmiedeisen, auch in der Wärme und bei heftiger Bewegung fast nicht angreifen, und zwar nimmt die Angreifbarkeit des Eisens mit steigender Concentration ab, so dass man im Allgemeinen um so sicherer arbeitet, je concentrirter man das absorbirende Oleum hält. — Um das bei der Absorption sich stetig concentrirende Oleum für eine fortdauernde Absorption geeignet zu machen, ist es nothwendig, dasselbe wieder zu verdünnen, und werden zu diesem Zwecke seitens der Erfinderin als verdünnende Mittel eisenfreies Wasser, Dampf oder eisenfreie Schwefelsäure benutzt. Es muss natürlich dafür gesorgt werden, dass die aus den Contactöfen in die Absorber strömenden anhydridhaltigen Gase nicht durch mechanisch mitgerissene feste oder flüssige Eisenverbindungen, wie schwefelsaures Eisenoxyd, verunreinigt sind, was erfahrungsgemäss durch geringe Condensationen in den eisernen Leitungen leicht eintritt. Um dieses mechanisch mitgeführte Eisen entfernt zu halten, wurde es für zweckmässig gefunden, das Gas, kurz bevor es in den Absorptionsapparat eintritt, von derartigen eisenhaltigen Bestandtheilen noch besonders zu befreien. Es kann dies entweder durch geeignete trockene Filtration oder durch Absitzenlassen der mechanisch mitgerissenen Bestandtheile in einer geeigneten Erweiterung des zuführenden Rohres geschehen; man kann aber auch das Gas durch gesättigtes Oleum waschen. — Das Wesen vorliegender Erfindung ist natürlich von der speciellen Anwendung des einen oder des anderen Mittels oder auch einer Combination mehrerer solcher unabhängig, ebenso auch von der Art der Absorption des eisenfreien gasförmigen Schwefelsäureanhydrids (ob dieselbe z. B. durch Tauchung in waschflaschartigen eisernen Behältern oder durch Berieselung in eisernem, mit geeignetem Füllmaterial ausgesetztem Rieselthurm oder durch einfache Oberflächencondensation u. dgl. erfolgt). Das vorliegende Verfahren führt stets zum Ziel (zu technisch eisenfreier Säure), wenn dafür gesorgt ist, dass sich in den eisernen Absorptionsapparaten kein schwächeres Oleum als

solches mit wenigstens 27 Proc. freiem $SO_3$, zweckmässig ein solches mit 30 bis 40 Proc. freiem $SO_3$, entsprechend einem Gehalte von wenigstens 86,6 Proc. gesammtem $SO_3$ befindet, und eisenfreie Gase verwendet werden. — Beispiel: In einem schmiedeisernen Apparate, der einer gewöhnlichen Waschflasche im Princip ähnlich construirt sein kann, wird rauchende Schwefelsäure mit einem Gehalte von 30 bis 40 Proc. freiem Anhydrid eingefüllt. Der das zu absorbirende Anhydrid enthaltende Gasstrom wird nun durch die Flüssigkeit hindurchgepresst oder gesaugt. Der Absorptionsflüssigkeit wird nun durch ein zweckmässig nicht aus Eisen bestehendes Rohr continuirlich so viel Wasserdampf, Wasser oder eisenfreie verdünnte Schwefelsäure von z. B. von 50 bis 60° B. zugeführt, dass das im Absorber befindliche Oleum stetig einen Gehalt von 30 bis 40 Proc. freiem $SO_3$ behält. Die dem Gasstrom bez. der Absorptionsflüssigkeit hinzuzufügende Wasser-, Wasserdampf- oder Schwefelsäuremenge ermittelt man durch Untersuchung des durch einen syphonartigen Auslass continuirlich ausfliessenden Oleums, dessen Concentration zweckmässig, um einen Angriff des Eisens ganz sicher zu vermeiden, 30 Proc. freies $SO_3$ nicht unterschreiten soll. Da nun in der Praxis ein Bedarf für ein eisenfreies Oleum genannter Concentration meist nicht vorhanden ist, vielmehr für die Zwecke der Accumulatorenfüllung oder der für die Papier- und Aluminiumindustrie erforderlichen Herstellung eisenfreier Thonerdepräparate verdünntere Schwefelsäuren in Frage kommen, so muss das Oleum hierfür auf schwächere Concentration gebracht werden. Dabei bedient man sich jedoch eiserner Apparate zweckmässig nicht, weil alle minder concentrirten Säuren Eisen mehr oder weniger angreifen. Man hat deshalb die Verdünnung des Oleums mit Wasser, Dampf oder einer verdünnten eisenfreien Schwefelsäure entweder in emaillirten eisernen Gefässen oder solchen, die aus Thon, Blei u. dgl. hergestellt sind, vorzunehmen. — Eisenfreies bez. sehr eisenarmes Oleum von wenigstens 27 Proc. Gehalt an freiem Anhydrid ist auch für den Versandt in eisernen Gefässen besonders geeignet, weil es hierbei, im Gegensatz zu Säure aller anderen niedrigeren Concentrationen, seinen Eisengehalt nicht vermehrt. Die Verdünnung des Oleums zu Säure beliebig schwächerer Concentration kann alsdann zweckmässig erst an der Verbrauchsstelle in geeigneter Weise stattfinden. — Die wissenschaftliche Erklärung für diese bemerkenswerthe Eigenschaft des starken Oleums, Eisen nicht anzugreifen, ist dadurch gegeben, dass es, wie gefunden wurde, für die Elektricität ein viel schlechterer Leiter ist, als Schwefelsäure jeder schwächeren Concentration, und zwar steigt der elektrische Widerstand rauchender Säuren ausserordentlich mit zunehmender Concentration, was auf einen ebenso zunehmenden Mangel an Jonen hinweist.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung technisch eisenfreier rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure aus Schwefelsäureanhydrid unter Verwendung eiserner Absorptionsapparate, darin bestehend, dass man die Absorption des eventuell von mechanisch mitgeführten Eisenverbindungen befreiten Schwefelsäureanhydrids mittels rauchender Schwefelsäure von mehr als etwa

27 Proc. Gehalt an freiem Schwefelsäureanhydrid in sonst üblicher Weise durch Tauchung, Berieselung u. dgl. ausführt und eventuell das so erhaltene eisenfreie Oleum unter Ausschluss von Eisen verdünnt.

Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach Badische Anilin- und Soda-Fabrik (D. R. P. Nr. 133 713). Bei den bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Platincontactverfahren lassen sich zwei Entwickelungsstadien unterscheiden. In dem ersten Stadium war von einem Einfluss des Druckes der Gase auf den Reactionsverlauf nirgends die Rede, jedoch wurde hierbei die Erzielung eines nahezu quantitativen Umsatzes als etwas Unerreichbares betrachtet, zumal, wenn das Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff noch mit anderen Gasen (Stickstoff u. dgl.) verdünnt war (vgl. Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, 1893, Bd. I, S. 783; Winkler, Dingl. 218, 128). — Das zweite Stadium datirt vom Jahre 1887 und beruht auf der Erfindung, dass bei Anwendung eines Gemisches von schwefliger Säure mit Luft, d. i. eines mit Stickstoff verdünnten Gemisches von Schwefeldioxyd und Sauerstoff, die Anwendung von Druck nothwendig sei, um den schädlichen Einfluss des verdünnenden Stickstoffes aufzuheben und auf diese Weise die Ausbeuten möglichst quantitativ zu gestalten. Gemäss D. R. P. Nr. 42 215 geht unter dem Einfluss der höheren Spannung der chemische Process besser vor sich, da die chemisch activen Gasmolecüle näher an einander liegen. Demgemäss hat seither (vgl. z. B. D. R. P. Nr. 52 000 u. 105 876) die Annahme Geltung gehabt, dass ein nahezu quantitativer Umsatz, zumal bei Verwendung verdünnter (technischer) Gase nur erzielt werden könne, wenn die Gase sich unter einer den Atmosphärendruck wesentlich übersteigenden Compression befinden. — Wir haben nun gefunden, dass die Höhe des erreichbaren Umsatzes unabhängig vom Druck ist, und dass demgemäss eine Compression der Gase — selbst technischer Röstgase — in Wegfall kommen kann, und dennoch eine nahezu quantitative Ausbeute an Schwefelsäureanhydrid erzielt wird, wenn das Verfahren des Patentes 113 932 unter Anwendung des in dem Patent 119 059 beschriebenen Apparates zur Ausführung gelangt. Durch diesen Apparat wird erreicht, dass jedes Gastheilchen nothwendig durch eine bestimmte Menge Platincontactsubstanz passiren muss, ohne dass ihm die Möglichkeit gegeben ist, durch etwaige von Contactmasse nicht erfüllte Räume zu entweichen und sich dadurch der Reaction zu entziehen, während zugleich vermieden wird, dass durch die dauernde einseitige Stromrichtung der Gase die Contactmasse mit der Zeit zu einem dichten, wenig durchlässigen Pfropfen zusammen geschoben wird, vielmehr die einzelnen Contactschichten durch mechanische Anordnungen verhindert sind, einen Druck auf einander auszuüben, so dass die Summe der kleinen Widerstände beim Passiren der einzelnen Contactschichten schliesslich höchstens einen kleinen Bruchtheil des atmosphärischen Druckes beträgt. — Der technische Effect dieser Erfindung liegt auf der Hand. Ist nun auch in den Patenten 113 932 und 113 933

bereits ein Contactverfahren beschrieben, welches gestattet, einen möglichst quantitativen Verlauf der Reaction trotz grosser Leistungsfähigkeit durch absichtliche Wegnahme der überschüssigen Reactionswärme zu erzielen, so kommt es doch für den Zweck, das Contactverfahren nicht nur für concentrirte, sondern auch für verdünnte Schwefelsäure gegenüber dem Kammerprocess concurrenzfähig zu machen, darauf an, alles zu vermeiden, was den Process gegenüber diesem billigen Verfahren kostspieliger machen würde. Eine der kostspieligsten Operationen bei dem Contactverfahren bildete aber bisher gerade die Compression der grossen Gasmengen, speciell wenn die Verarbeitung technischer Gasgemische, wie z. B. der Röstgase von Pyriten, in Frage kam. Ferner ist es durch unsere Erfindung möglich geworden, die Bewegungsmechanismen für den Gasstrom hinter die Contact- und Absorptionsapparate zu legen, was unter Umständen vortheilhafter sein kann, weil das hier anzusaugende Gasquantum im Vergleich zum ursprünglichen sich in Folge des Verschwindens von 1 Vol. $SO_2$ und $^1/_2$ Vol. Sauerstoff sich um das $1^1/_2$fache Vol. des in ihm enthaltenen $SO_2$-Gases vermindert hat.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus schwefliger Säure und Sauerstoff bez. diese enthaltenden Gasgemischen gemäss dem Verfahren des Patentes 113 932, darin bestehend, dass letzteres Verfahren unter Anwendung des in dem Patent 119 059 beschriebenen Apparates ausgeführt wird, zu dem Zweck, den Wegfall einer besonderen Compression zu ermöglichen unter Erzielung einer annähernd quantitativen Ausbeute an Schwefelsäureanhydrid.

Verfahren zur Absorption von Schwefelsäureanhydrid nach Badische Anilin- und Soda-Fabrik (D. R. P. Nr. 133 933). Zur Absorption des nach dem Contactverfahren oder sonstwie dargestellten Schwefelsäureanhydrids verwendete man bisher Absorptionsanlagen, welche im Wesentlichen so eingerichtet waren, dass das das Schwefelsäureanhydrid enthaltende Gas eine Anzahl z. B. terrassenförmig hinter einander geschalteter Absorptionsapparate durchströmen musste, die mit Schwefelsäure von in der Richtung des Gasstromes abnehmender Concentration beschickt waren. Demgemäss liess man Schwefelsäure von schwacher Concentration, z. B. Kammersäure oder Schwefelsäure von 60° B., in das letzte (oberste) Gefäss einfliessen und stärkere Schwefelsäure verschieden hoher Concentration, event. auch rauchende Schwefelsäure, aus dem ersten (untersten) Gefässe ausfliessen. Es war dabei gleichgültig, ob die Absorption selbst durch Tauchung, durch Berieselung in Rieselthürmen oder durch Oberflächenberührung bewerkstelligt wurde. Durch die geschilderte Art der Beschickung der Absorptionsgefässe glaubte man dem in der Literatur mitgetheilten Umstande Rechnung zu tragen, dass die Absorption des Anhydrids mit concentrirter Schwefelsäure besser als mit Wasser oder verdünnter Säure erfolge. — Das genannte Absorptionsverfahren hat jedoch verschiedene grosse Unvollkommenheiten. Einmal ist die Anlage in Folge der grossen Zahl der zu verwendenden Apparate und in Folge der für dieselben nöthigen sorgfältigen Ueberwachung kostspielig, sodann

aber ist es bei Anwendung von eisernen Absorptionsapparaten, die praktisch im Grossbetrieb allein in Frage kommen, in Folge der grossen Berührungsfläche zwischen Eisen und Schwefelsäure verschiedenster Concentration fast unmöglich, auf diesem Wege eine klare und technisch eisenfreie Schwefelsäure zu erhalten. Insbesondere ist es aber wegen der wechselnden und verschiedenen Concentration der in den einzelnen Absorptionsapparaten befindlichen Säuren, wie im Nachfolgenden näher gezeigt werden wird, nur sehr schwierig oder fast unmöglich, Schwefelsäureanhydrid praktisch vollkommen zu condensiren, was nicht nur mit Verlusten an Schwefelsäure, sondern auch mit einer schädlichen Verunreinigung der Atmosphäre verbunden ist. — Wir haben nun die höchst interessante Beobachtung gemacht, dass eine Schwefelsäure von einer ganz bestimmten, eng begrenzten Concentration, nämlich eine solche, die nicht weniger als 97 Proc. und nicht mehr als 99 Proc. $H_2SO_4$ enthält, bei der Absorption ein ganz specifisches Verhalten zeigt. Die Absorption vollzieht sich nämlich, wie wir beobachtet haben, bei Verwendung einer schwächeren Säure als 97 Proc. nur sehr langsam und unvollständig, weil hierbei Hydratdämpfe entstehen, die, einmal gebildet, selbst bei Vorlage einer grossen Reihe von Absorptionsgefässen nur äusserst schwer absorbirt werden. Verluste sind daher in diesem Falle unvermeidlich. Lässt man dagegen die Concentration über 99 Proc. $H_2SO_4$ steigen, so tritt ebenfalls eine schnelle und glatte Absorption nicht ein, und es entweichen $SO_3$-Dämpfe, obgleich die absorbirende Säure noch kein freies $SO_3$ enthält. Hält man indessen die Concentration gerade zwischen 97 und 99 Proc., am besten bei 98 Proc., so zeigen sich bei dem Austritt aus der Absorptionsflüssigkeit weder Hydrat- noch Anhydriddämpfe, und die Absorption erfolgt fast augenblicklich und so vollkommen, dass sie in einem einzigen Absorptionsapparat vorgenommen werden kann. — Wir haben fernerhin gefunden, dass die Verwendung einer Säure von der genannten Concentration als Absorptionsflüssigkeit noch einen anderen, nicht minder wichtigen Vortheil bietet. Wie bereits oben erwähnt, ist es nach den bisher bekannten Absorptionsverfahren nicht möglich, bei Verwendung der für die Absorption in Frage kommenden eisernen Gefässe klare und technisch eisenfreie, hochconcentrirte Schwefelsäure zu erhalten. Die verdünnte wie concentrirte Schwefelsäure hat nämlich ein relativ grosses Lösungsvermögen für Eisen. Es bildet sich dann aber schwefelsaures Eisenoxyd, welches in der hochconcentrirten Schwefelsäure ausserordentlich schwer löslich ist und sich aus derselben wieder abscheidet. In Folge dessen erhält hochconcentrirte Schwefelsäure, z. B. eine solche von 96 bis 98 Proc. $H_2SO_4$, durch Ausscheidung von Eisenverbindungen ein trübes, milchiges Aussehen, wodurch sie schwer verkäuflich und für manche Zwecke unbrauchbar wird. — Wie wir nun in D. R. P. 133 247 gezeigt haben, hängt die Angreifbarkeit des Eisens von der Concentration der Schwefelsäure ab und ist für rauchende Schwefelsäure bei einer Concentration von wenigstens 27 Proc. Gehalt an freiem Anhydrid so minimal, dass wir hierauf ein Verfahren zur Darstellung

von eisenfreier Schwefelsäure gründen konnten. — Wir haben nun weiterhin gefunden, dass es noch ein zweites Concentrationsintervall gibt, bei welchem die für die Absorption in Frage kommenden eisernen Apparate sehr wenig, wenn auch noch etwas mehr als in dem vorher genannten Falle, angegriffen werden. Dieses weitere Minimum der Lösungsfähigkeit der Schwefelsäure für Eisen fällt annähernd mit dem oben beschriebenen Maximum der Absorptionsfähigkeit zusammen, das zu gleicher Zeit auch der grössten Dichte und der geringsten Dampfspannung entspricht. Verwendet man also zur Absorption der Anhydriddämpfe eine Schwefelsäure von einer immer gleichbleibenden Concentration von 97 bis 99 Proc., so gelingt es in einer Operation, nicht nur eine sofortige Absorption herbeizuführen, sondern gleichzeitig auch eine technisch eisenfreie, hochconcentrirte Schwefelsäure darzustellen, trotz Verwendung eiserner Apparate. — Es scheint auch hier wiederum ein innerer Zusammenhang zwischen der Angreifbarkeit des Eisens und der elektrischen Leitfähigkeit der Schwefelsäure zu bestehen. Wie wir nämlich beobachtet haben, steigt der elektrische Widerstand bei einer Concentration von ungefähr 97 Proc. $H_2SO_4$ plötzlich stark, erreicht bei ungefähr „Monohydrat" ein Maximum, um alsdann sofort wieder bei den ersten Procenten an freiem $SO_3$ einem Minimum rapid zuzueilen. In dem Maasse, in welchem sich die Concentration der Schwefelsäure von dem dieses Maximum des elektrischen Widerstands begrenzenden Concentrationsintervall nach unten oder nach oben entfernt, wächst auch wieder die Angreifbarkeit des Eisens in hohem Maasse. In diesem Zusammenfallen des Ansteigens des elektrischen Widerstands mit einem Minimum der Angreifbarkeit des Eisens, sowie mit der grössten Dichte und geringsten Dampfspannung, finden die bezüglichen von uns aufgefundenen praktischen Thatsachen auch eine theoretische Stütze. — Unser neues, auf die geschilderten Umstände sich gründendes Absorptionsverfahren besteht nun darin, dass wir ein Absorptionsgefäss zweckmässig von vornherein mit einer Schwefelsäure beschicken, welche zwischen 97 und 99 Proc. $H_2SO_4$ enthält. Diese Absorptionsschwefelsäure erhalten wir nun während des ganzen Absorptionsprocesses dadurch auf dem genannten Concentrationsgrad, dass wir eine dem eintretenden Anhydridquantum entsprechende Menge Dampf, Wasser oder verdünnte Schwefelsäure continuirlich zuführen, während zweckmässig zugleich durch continuirlichen Abfluss die fertige Säure entfernt und das Niveau constant erhalten wird. — Wir beschreiben unser Verfahren an folgendem Beispiel: In einem aus Eisen, zweckmässig Gusseisen, gefertigten waschflaschartigen, mit Schwefelsäure von 97 bis 99 Proc. $H_2SO_4$-Gehalt beschickten Gefässe bringen wir ein zweckmässig in der Mitte der Absorptionsflüssigkeit einmündendes, säurebeständiges Rohr an, durch welches die verdünnte Flüssigkeit oder auch Dampf in genau, z. B. durch ein Ventil, regulirbarer Weise eintreten kann. Die gebildete Schwefelsäure fliesst durch ein seitlich angebrachtes, syphonartig gebogenes Rohr ab und wird in Bezug auf ihre Concentration einer

dauernden Controle, z. B. durch Analyse, unterworfen, wonach sich die Regulirung des Zuflusses der verdünnenden Flüssigkeiten oder des Wasserdampfes richtet. Das Gefäss wird zweckmässig zur Fortnahme der Absorptionswärme in geeigneter Weise gekühlt. Man kann auch in der Weise verfahren, dass man die berechnete Menge Wasserdampf den das Anhydrid enthaltenden Gasen zweckmässig kurz vor der Absorption hinzufügt und sonst wie beschrieben verfährt. — Der durch das beschriebene Verfahren erreichte bedeutsame technische Fortschritt ergibt sich unmittelbar aus dem Gesagten. — Die durch die Verwendung einer Absorptionsschwefelsäure von 97 bis 99 Proc. bedingte rasche und absolute Absorption ermöglicht die Anwendung nur eines Absorptionsgefässes, macht sonach eine grosse und kostspielige Apparatur entbehrlich und vereinfacht die Ueberwachung des Betriebes ausserordentlich. Die Schnelligkeit und Vollkommenheit der Absorption in der Schwefelsäure der genannten Concentration in Verbindung mit der Erhaltung dieser Schwefelsäure innerhalb jener Concentrationsgrenze durch regulirte Zuführung von verdünnenden Flüssigkeiten bez. Wasserdampf macht das Verfahren ausserdem zu einem continuirlichen. Dasselbe liefert in Folge dessen auch eine Schwefelsäure von stets der gleichen, sehr hohen Concentration und zudem in Folge der grossen Widerstandsfähigkeit des Eisens gegen Schwefelsäure der genannten Concentration ein wasserhelles, technisch von Eisen freies Product. Man ist somit mittels des neuen Absorptionsverfahrens im Stande, auf einfachste und billige Weise eine selbst bei Verwendung von eisernen Apparaten fast eisenfreie und sehr starke Schwefelsäure von bestimmter Concentration in continuirlichem Betriebe darzustellen. — Es braucht kaum besonders bemerkt zu werden, dass man mit Hilfe der so erhaltenen, technisch eisenfreien, concentrirten Schwefelsäure durch Verdünnung jede beliebige schwächere Säure herstellen kann. Zur Darstellung von möglichst eisenfreier Schwefelsäure höherer Concentration, als sie das vorliegende Verfahren liefert, kann man zweckmässig das vorliegende Verfahren mit demjenigen nach D. R. P. 133 247 combiniren, nach welcher technisch noch vollkommener eisenfreie, aber rauchende Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt erhalten werden kann. Man ist auf diese Weise im Stande, alle Concentrationen von gleich reiner Schwefelsäure bez. gleich reinem Schwefelsäureanhydrid darzustellen, welche zwischen den nach dem vorliegenden Verfahren und den nach dem Verfahren der genannten Patentschrift erhältlichen Concentrationen liegen.

Patentanspruch: Verfahren zur glatten und continuirlichen Absorption von Schwefelsäureanhydrid, darin bestehend, dass man die Anhydriddämpfe mit einer Schwefelsäure in innige Berührung bringt, welche durch regulirbare Verdünnung dauernd bei der Concentration von 97 bis 99 Proc. $H_2SO_4$ erhalten wird.

Verfahren zur Reactivirung von Platincontact im Schwefelsäureanhydridcontactprocess nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 135 887) Es ist bekannt, dass das Arsen im Schwefelsäureanhydridcontactverfahren eines

der stärksten Contactgifte bei der Verwendung von feinvertheiltem Platin als Contactmasse ist. Trotz sorgfältiger Reinigung der Röstgase kommt es zuweilen vor, dass Spuren von Arsen in den Contactraum gerathen und die Wirkung des Contactes dauernd schädigen. Das Arsen scheint sich in Form nicht flüchtiger Sauerstoffverbindungen an das Platin anzulagern und dadurch dessen Wirksamkeit zu schwächen. Bisher war man gezwungen, den Contactapparat ausser Betrieb zu setzen, die Masse herauszunehmen und umzuarbeiten, indem man das Platin in Königswasser löste und in bekannter Weise regenerirte und von Neuem auf den Contactträger (Asbest u. s. w.) auftrug. Diese Manipulation verursachte, abgesehen von der unangenehmen Arbeit mit Königswasser und den directen Kosten an Chemikalien und Löhnen, grosse Verluste durch Ausserbetriebsetzung der Apparate. Es sind nun Vorschläge gemacht worden, die Regenerirung des Contactes während des Betriebes vorzunehmen, so z. B. von der Actiengesellschaft für Zinkindustrie (Pat. 115 333). Diese will die Contactmasse mit $Cl_2$ (Br, J) behandeln und die Verunreinigungen in Form flüchtiger Halogenverbindungen abdestilliren. Bekanntlich hat aber dieser Vorschlag nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Es ist nun im Wasserdampf in Verbindung mit $SO_2$ ein Mittel gefunden worden, diese nicht flüchtigen Verbindungen des Arsens in leicht flüchtige überzuführen. Mischt man nämlich den in den heissen Contact eintretenden gereinigten Röstgasen Wasserdampf bei, so tritt folgende Erscheinung ein: Der Contact verliert in seiner Wirksamkeit zunächst noch mehr; aber mit dem aus dem Contact austretenden Gasgemisch von $SO_2$, $O_2$, $SO_3$ und $H_2SO_4$ entweicht allmählich alles Arsen, welches sich leicht in der condensirten Säure nachweisen lässt. Man setzt die Zumischung von Wasserdampf zu den Röstgasen so lange fort, bis sich im Condensat kein Arsen mehr nachweisen lässt. Lässt man nun dann wieder trockene Gase eintreten, so erholt sich der Contact wieder. Die Endgase zeigen steigende Mengen $SO_3$ und der Platincontact hat in kurzer Zeit seine volle frühere Wirksamkeit wiedererlangt.

Patentanspruch: Verfahren zur Reactivirung von durch Arsen vergiftetem Platincontact im Schwefelsäureanhydridcontactprocess, dadurch gekennzeichnet, dass man den in den Contact einströmenden heissen Röstgasen so lange Wasserdampf beimischt, bis in den austretenden Reactionsgasen Arsenverbindungen nicht mehr nachweisbar sind.

Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach Verein chemischer Fabriken und A. Clemm (D. R. P. Nr. 136 134). Es ist wiederholt vorgeschlagen und versucht worden, schweflige Säure mit Hilfe von fein zertheiltem Platin in Schwefelsäureanhydrid überzuführen, allein es haftet einerseits den darauf begründeten Ausführungsformen der Uebelstand an, dass die bei der Einwirkung der schwefligen Säure und Sauerstoff auf die Platincontactmasse erzeugte Reactionswärme die vollkommene Zusammenlegung dieser beiden Gase beeinträchtigt, und es besteht andererseits der Missstand, dass die Verunreinigungen, welche die technisch gewonnene

schweflige Säure mit sich führt, sich auf dem Platin absetzen und dieses nach kurzer Zeit unwirksam machen. Um diesen beiden Uebelständen zu begegnen, war man genöthigt, einerseits zur Herabminderung der Reactionswärme Kühlvorrichtungen vorzusehen, andererseits die Gase vor ihrem Eintritt in den Contactraum einem sorgfältigen und umständlichen Reinigungsverfahren zu unterziehen, welches darin besteht, dass man das heisse Gasgemisch abkühlt, zweckmässig durch Vorkühlung in Leitungen und hauptsächlich in Kühlapparaten, und einem die innige Durchmischung mit der Waschflüssigkeit bewirkenden Waschprocesse so lange unterwirft, bis die optische und chemische Untersuchung die völlige Entfernung von staub-, nebel- und gasförmigen schädlichen Stoffen ergibt. — Man hat bereits mit Vortheil eisenoxydhaltige Substanzen (insbesondere Kiesabbrand) als Contactsubstanz für die Ueberführung von schwefliger Säure in Schwefelsäureanhydrid verwendet, indem man die schweflige Säure durch Abrösten von Schwefelkies mit vorgetrockneter Luft erzeugte und die so erhaltenen Röstgase bei der Temperatur, die im Röstraum erhalten wird, auf die eisenoxydhaltigen Materialien einwirken lässt (s. Pat. 107 995). Wenn man auch hierbei befriedigende Ausbeute erlangte, so haben sich doch behufs Erreichung derselben in der praktischen Ausführung Weitläufigkeiten in der Anordnung der Apparate als nothwendig erwiesen, welche eine Vereinfachung des Verfahrens wünschenswerth machten. — Die vorliegende Erfindung hat ein Verfahren zum Gegenstand, mit Hilfe dessen man unter Vermeidung vorerwähnter Weitläufigkeiten in der Apparatur in einfacher und glatter Weise die schweflige Säure in Schwefelsäureanhydrid überführt. Dieses Verfahren besteht wesentlich darin, dass man die oben skizzirten beiden Verfahren mit einander combinirt unter Zwischenschaltung einer Trockenfiltrirvorrichtung, so zwar, dass man die mit vorgetrockneter Luft erzeugten Röstgase zunächst über erhitzte Kiesabbrände leitet und sie vor dem Eintreten in den Platinumsetzungsapparat einer trockenen Filtration unterwirft. Durch dieses combinirte Verfahren werden die Vortheile eines jeden der beiden eingangs beschriebenen Verfahren nutzbar gemacht, gleichzeitig aber deren Nachtheile vermieden. Bei dem einmaligen Durchleiten der Gase durch die Kiesabbrände wird nicht allein der grössere Theil der schwefligen Säure in Schwefelhäureanhydrid umgesetzt, sondern es werden die Gase auch beim Durchleiten theils durch mechanische Filtration, theils durch chemische Bindung gereinigt (vgl. Pat. 106 715). — Dadurch, dass der grösste Theil der schwefligen Säure beim Durchleiten durch die Kiesabbrände bereits in Schwefelsäureanhydrid übergeführt wurde, ist der Gehalt der Gase an schwefliger Säure vor dem Eintritt in den Platincontactapparat nunmehr derart vermindert, dass bei der Einwirkung dieser Gase auf Platin die freiwerdende Reactionswärme nicht mehr in dem Maasse steigt, dass eine besondere Kühlvorrichtung nothwendig erscheint. — Da jedoch die den Rest der schwefligen Säure enthaltenden Gase, welche der Contactwirkung des Platins unterworfen werden sollen,

noch immer Unreinigkeiten in geringen Spuren, als weisse Nebel sich darstellend, enthalten, welche die Wirkungsfähigkeit der Platincontactmasse noch nachtheilig beeinflussen würden, so ist es nothwendig, diese Gase vor deren Einwirkung auf das Platin einer trockenen Filtration zu unterziehen, welcher event. eine Absorption des bereits gebildeten Anhydrids vorauszugehen hat. — Wenn die Gase auf ihrem Wege zum Platincontactraum so viel ihrer Wärme verlieren sollten, dass ihre Temperatur nicht mehr hinreicht, die Reaction mit dem Platin einzuleiten, so wird die Hitze wieder auf den nöthigen Grad gebracht, indem man die Gase auf ihrem Wege vom Filtrirapparat zum Platincontactraum durch Wiedererhitzungsapparate leitet. Diese Wiedererhitzungsapparate können mit Vortheil durch die Wärme des Röstofens erhitzt werden. — Zum Zweck der Filtration werden seitens der Erfinder gekörnte poröse Substanzen oder Fasern oder filzartige Gewebe aus säure- und feuerbeständigem Material, wie z. B. Bimsstein, Asbest u. dgl. verwendet. Wenn die Gase diese Filter verlassen haben, sind sie in einem so reinen Zustande und ist ihr Gehalt an schwefliger Säure derart vermindert, dass die eingangs erwähnten schädlichen Einflüsse auf die Umsetzung wegfallen und dem Platin eine fast unbegrenzte Wirksamkeit gesichert ist. Die Platincontactmasse selbst wird vortheilhafter Weise aus platinirten säure- und feuerbeständigen gitterförmigen Geweben hergestellt und diese letzteren werden in Rahmen gespannt im Umsetzungsraum angeordnet. Durch diese Anordnung ist man ausserdem im Stande, die Richtung, in welcher der Gasstrom den Apparat durchstreichen soll, nach Belieben zu wählen. Er kann also in horizontaler oder in verticaler Richtung von oben nach unten oder von unten nach oben geleitet werden. Das Schwefelsäureanhydrid wird in bekannter Weise durch Schwefelsäure absorbirt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid, gekennzeichnet durch die auf einander folgende Anwendung von Eisenoxyd und Platin als Contactsubstanz unter Zwischenschaltung einer Filtrirvorrichtung zum Schutze der Platincontactmasse.

Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Contactverfahren nach E. de Haën (D. R. P. Nr. 128 616). Zur Uebertragung von Luftsauerstoff auf schweflige Säure behufs Gewinnung von Schwefelsäureanhydrid bedient man sich bekanntlich in den meisten Fällen als Contactsubstanz des fein vertheilten Platins in Form von platinirtem Asbest oder platinirtem Bimsstein. Die Versuche, das immer theurer werdende Platin durch wesentlich billigere Contactsubstanzen zu ersetzen, haben einen durchschlagenden Erfolg bislang nicht gehabt, sei es, dass die Stoffe als Sauerstoffüberträger überhaupt eine zu geringe Wirkung zeigen, oder dass diese Wirkung sehr bald schnell nachlässt, die Stoffe also bald versagen, oder dass, wie beim Eisenoxyd, für grössere Production eine sehr umfangreiche Contactapparatur erforderlich ist. Es wurde nun gefunden, dass Vanadin bez. dessen Verbindungen und ganz besonders die Vanadin-

säure ausgezeichnete Sauerstoffüberträger sind, deren Verwendung für die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid wesentliche Vortheile bietet. Dass Vanadinsäure unter gewissen Bedingungen das Vermögen besitzt, Sauerstoff zu übertragen, ist aus im J. prakt. (N. F.) 51, 108 veröffentlichten Versuchen über die Oxydation des Toluols zu schliessen; praktische Verwerthung als Contactsubstanz hat aber die Säure bislang nicht gefunden, wie denn überhaupt weitere Arbeiten über ihr Vermögen, den Luftsauerstoff zu übertragen, nicht vorzuliegen scheinen. Die Umwandlung von schwefliger Säure in Schwefelsäureanhydrid gelingt nach den angestellten Versuchen sehr leicht beim Leiten eines Gemenges schwefliger Säure mit Luft über fein vertheilte erhitzte Vanadinsäure. Zweckmässig tränkt man behufs Ausführung dieses Processes Asbest mit einer Lösung von vanadinsaurem Ammonium oder einer anderen löslichen Vanadinverbindung, trocknet und glüht, wodurch eine Vanadinsäure in feiner Vertheilung enthaltende Contactmasse entsteht, über welche das Gemisch von schwefliger Säure und Luft geleitet wird, am besten bei eben beginnender dunkler Rothglut. Bei einer Temperatur von 465° wurden 84 Proc. der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid umgewandelt. Die Umwandlung findet selbst nach langem Leiten des Gasgemisches über den vanadinhaltigen Asbest in unverminderter Stärke statt, worin ein wesentlicher Vortheil gegenüber der Verwendung anderer Contactsubstanzen besteht. Dem Platin gegenüber hat die Vanadinsäure noch den sehr erheblichen Vortheil des weit billigeren Preiseinstandes und dem Eisenoxyd gegenüber den sehr wesentlichen Vortheil der Verwendung einer kleineren, im Betriebe sicherer functionirenden Apparatur.

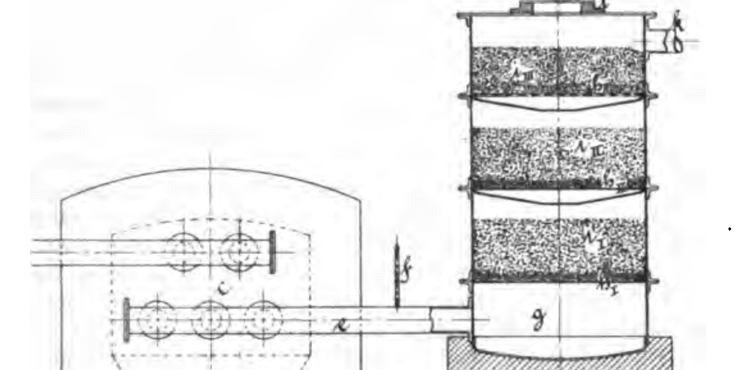
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Contactverfahren, gekennzeichnet durch die Verwendung von Vanadinverbindungen und insbesondere von Vanadinsäure als Contactsubstanz.

Verfahren zur Herstellung poröser Contactmassen für katalytische Processe nach Actien-Gesellschaft für Zinkindustrie vorm. W. Grillo und M. Schröder (D. R. P. Nr. 128 554). Die Herstellung von Contactsubstanzen für katalytische Processe geschieht bekanntlich in der Weise, dass man entweder feste Unterlagen, wie z. B. Asbestfasern, Thonkörper u. s. w., mit der wirksamen Substanz imprägnirt, oder aber in der Weise, dass man Mischungen herstellt aus Lösungen der wirksamen Substanz, z. B. Platinchlorid und der als Träger dienenden Körper, wie der löslichen Salze der Alkalien, alkalischen Erden, Erden und Metalle (vgl. Pat. 102 244), die Mischung trocknet, hierauf Körper von gewisser Stück- oder Kornform auf mechanischem Wege herstellt und diese dann in trockenem Zustande in die Contactapparate einfüllt. Durch die vorher vorhandene oder vorher gebildete Form der Körper waren in allen Fällen die Kanäle bez. Zwischenräume bedingt, welche nach Aufschichtung der Masse in den Contactapparaten für das Passiren der Contactgase offen blieben. Von diesen bekannten Herstellungsarten der Contactfüllungen unterscheidet sich die nachstehend beschriebene neue Methode im Wesentlichen dadurch, dass

sie die Bildung der Wege und Kanäle für die Contactgase nicht durch blosse Aufschichtung der in fester Form gegebenen Körper erzielt, sondern diese Kanalbildung durch einen Gasstrom bewirkt, welcher durch die in einem Zustande der Flüssigkeit oder Formbarkeit befindliche Masse hindurchgeführt wird. Die für die Ausübung des Contactprocesses erforderliche starre Form der Contactfüllungen wird dadurch erzielt, dass den ursprünglich mehr oder weniger flüssigen oder doch breiigen Substanzen während des Durchleitens des Gasstromes zugleich derjenige Bestandtheil entzogen wird, welcher den flüssigen, breiigen oder schlammigen Zustand bedingt. Dieser flüssige Bestandtheil kann in den meisten Fällen Wasser sein, obwohl auch andere verdunstende Flüssigkeiten Anwendung finden können. Die Fortführung bez. Verdunstung der Flüssigkeit wird zweckmässig durch vorherige Erwärmung des zur Kanalbildung dienenden Gasstromes beschleunigt. — Der angewandte Gasstrom besteht am einfachsten aus atmosphärischer Luft. Unter Umständen können auch Feuerungsgase, die Contactgase selbst, überhitzter Wasserdampf oder beliebige andere Gase für die Kanalbildung und gleichzeitige Trocknung der Masse benutzt werden. Als Ausgangsmaterial für die Bildung der Contactfüllungen können alle Körper dienen, welche sich in einen breiigen, schlammigen oder flüssigen Zustand überführen lassen und die nach dem Trocknen einen genügenden Zusammenhalt besitzen oder sich geben lassen, damit die gebildeten Blasen und Kanäle durch die Stärke des Gasstromes nicht wieder zerstört werden. Solche Ausgangsmaterialien sind z. B. Thon, Lehm oder Gipspulver, auch Asbestmehl, welche mit Wasser zu einem Brei oder Schlamm angerührt werden. Die wirksame Substanz, z. B. in Form von Platinchlorid, wird am einfachsten diesem Wasser als Lösung beigefügt. Es kann aber auch metallisches Platin oder ein anderes wirksames Material in fein vertheilter Form dem Brei oder Schlamm beigemischt werden. — Besonders geeignet für das angeführte Herstellungsverfahren von Contactkörpern sind auch diejenigen Substanzen, welche in den gelösten Zustand übergeführt werden können, wie z. B. die in dem Pat. 102 244 angeführten löslichen Salze der Alkalien, alkalischen Erden, Erden und Metalle. Diese werden zweckmässig in so concentrirter Lösung (gemischt mit der Lösung der wirksamen Substanz) angewandt, dass die Abscheidung und der Aufbau der festen Salzbläschen sofort erfolgt, sobald beim Durchleiten der heissen Luft die Verdunstung der Lösungsflüssigkeit beginnt. Anstatt der Lösungen der Salze kann man auch in vielen Fällen direct Krystalle benutzen, welche beim Erwärmen in ihrem Krystallwasser ganz oder theilweise schmelzen. Die Platinsalzlösung bez. die fein vertheilte wirksame Substanz wird in solchen Fällen der Salzkrystallmasse beigemischt und derartig vertheilt, dass die Krystallmasse davon ziemlich gleichmässig durchsetzt wird. — Die Ausführung des Herstellungsverfahrens der Contactmasse kann in offenen Kesseln oder röhrenförmigen Apparaten geschehen, deren Boden mit geeigneten Gasvertheilern versehen ist. — Um eine möglichst gleichmässige Porosität der Contactmasse zu erzielen,

empfiehlt es sich, die Einfüllung der ganzen flüssigen, schmelzbaren oder breiigen Masse nicht auf einmal zu bewirken, sondern die Aufschichtung allmählich vorzunehmen, indem eine weitere dünne Schicht erst wieder aufgetragen wird, nachdem die vorhergehende durch den Gasstrom getrocknet ist. — Es gestattet dieses Verfahren fernerhin, die Herstellung der Contactmasse in den gleichen Apparaten zu bewirken, welche später zur Ausübung des Contactprocesses selbst benutzt werden. Wird in einem solchen Apparat die Contactfüllung allmählich aufgebaut, so erreicht man über den ganzen Querschnitt vertheilte feine Kanälchen, deren Anzahl und Weite dem später anzuwendenden Contactgasstrom dadurch in hohem Maasse angepasst werden kann, dass man für den Aufbau einen Gasstrom von der annähernd gleichen Stärke des späteren Contactgasstromes anwendet. Für eine derartige Ausführung geeignete Apparate sind in der beiliegenden Zeichnung dargestellt. — In der Zeichnung stellt in Fig. 90 *a* ein kräftiges Gebläse beliebiger Construction dar, welches die angesaugte atmosphärische Luft durch Rohr *b* nach dem

Fig. 90.

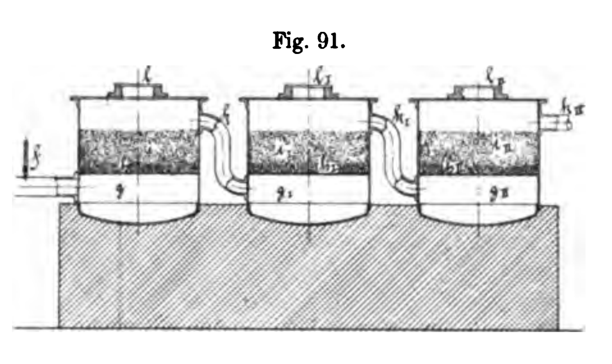


Heizrohrsystem *c* führt, zum Zweck, die durch die Heizrohre im regelmässigen Strome streichende Luft auf eine angemessene Temperatur zu erwärmen. Die Heizung dieses Systems kann durch die gewöhnliche Rostfeuerung *d*, durch Gasfeuerung, durch Abhitze oder sonstwie in beliebiger Weise erfolgen. In der dargestellten Ausführungsform passirt die Luft die oberen Rohre von vorn nach hinten und hierauf die unteren Reihen von hinten nach vorn und tritt sodann durch das Rohr *e*, welches mit einem Thermometer *f* versehen ist, in den Bodentheil *g* eines Kessel-

apparates über. Dieser Kesselapparat kann aus einem Ganzen bestehen, oder auch, wie dargestellt, aus einzelnen Theilen $i^{I}$ $i^{II}$ $i^{III}$ u. s. w., in deren Zwischenboden sich jedesmal eine Oeffnung für den Gasdurchtritt befindet, und welche mittels Flantschen und Schrauben zusammengefügt werden. Eine jede einzelne Abtheilung erhält für sich einen Siebboden $h^{I}$ $h^{II}$ $h^{III}$ u. s. w. Der Aufbau des Apparates erfolgt dann in der Weise, dass zunächst der Siebboden $h^{I}$ und der Stoss $i^{I}$ auf den Bodentheil $g$ aufgeflantscht werden. — Als Trägermaterial für die wirksame Substanz, Platin u. s. w., soll beispielsweise ein lösliches Salz, wie Magnesiumsulfat, dienen. Da die Krystalle dieses Salzes so viel Wasser enthalten, dass sie darin ganz oder theilweise zum Schmelzen gebracht werden können, so sind diese direct zum Einfüllen in den Apparat geeignet, nachdem sie mit Platinsalzlösung gemischt worden sind. Oder aber man stellt bei Anwendung derartiger hygroskopischer Salze aus der wasserfreien Salzmasse Körnungen her, welchen allmählich durch Uebergiessen oder durch längeres Lagern an feuchter Luft so viel Wasser beigefügt wird, dass sie dadurch in einen schmelzbaren oder doch sinterbaren Zustand übergeben. — Die wirksame Substanz, soweit sie nicht bereits in den Salzkörnern enthalten ist, kann der Besprengungsflüssigkeit beigemischt werden. Damit beim Beginn der Operation die in dem heissen Luftstrome ganz oder theilweise schmelzende Masse nicht durch den Siebboden hindurchtropft, ist es zweckmässig, den letzteren zunächst mit einer dünnen Schicht trockenen Salzes oder anderen geeigneten Materials zu bedecken. Sodann wird nach erfolgter Anheizung des Rohrsystems das Gebläse in Gang gesetzt und die Luft mit einer Temperatur von etwa 200 bis 300° in den unteren Kesseltheil $g$ eingeblasen. Sobald dieser und die untere Deckschicht des Siebbodens heiss geworden sind, wird mit dem Aufschichten der schmelzbaren bez. sinterbaren Masse begonnen, indem zunächst eine dünne Lage des platinirten Salzes über die Deckschicht ausgebreitet wird. Die heisse Luft bahnt sich überall Wege durch die Krystallmasse und verursacht dabei durch ihre Wärme, dass die Krystallgruppen oberflächlich zu schmelzen beginnen, unter Entweichung des Krystallwassers sich aufblähen und zu einer schwammigen Masse zusammensintern. Ist die erste Schicht durch den heissen Luftstrom zur Trockne gebracht, so wird eine zweite Schicht aufgegeben u. s. f., bis der ganze Kesseltheil annähernd gefüllt ist. — Durch den successiven Aufbau wird eine möglichst gleichmässige Porosität und Kanalbildung in der gesammten Füllung herbeigeführt. Ist der untere Kesseltheil gefüllt, so kann ein zweiter Stoss $i^{II}$ mit Siebboden $h^{II}$ aufgeflantscht und unter Fortsetzung des Luftblasens in gleicher Weise angefüllt werden, wie $i^{I}$ u. s. f., bis der ganze Apparat zusammengestellt ist. Nachdem die Füllung erfolgt und der bisher oben offene Apparat durch einen Deckel $l$ abgeschlossen ist, kann sofort mit der Ausübung des Contactprocesses begonnen werden. Man hat nur nöthig, den Lufteintritt zur Gebläsemaschine abzustellen und die Saugleitung mit denjenigen Apparaten in Verbindung zu setzen, aus welchen die Contact-

gase (beim Schwefelsäureprocess ein Gemisch von $SO_2$ und Luft bez. die Röstgase von Schwefelerzen) zugeführt werden. Ausserdem ist das Gasabführungsrohr *k* am Contactapparat mit den $SO_3$-Absorptionsgefässen in Verbindung zu bringen. — Fig. 91 der Zeichnung bezieht sich auf die Ausführung des Verfahrens, wenn als Contactapparat mehrere hinter einander angeordnete einzelne Kessel zur Anwendung kommen. Die Bewegung und Erhitzung der für die Porenbildung benöthigten Gase geschieht in derselben Weise wie in Fig. 90. — Nach der Erwärmung treten die

Fig. 91.



Gase in den Bodentheil *g* des ersten Kessels ein und vertheilen sich durch den Siebboden *h* gleichmässig über den ganzen Querschnitt. Die successive Einfüllung der schmelzbaren Masse erfolgt durch das geöffnete Mannloch *l*, durch welches gleichzeitig die die Feuchtigkeit wegführenden Gase entweichen. Ist die volle Schicht *i* aufgefüllt und getrocknet, so wird der Mannlochdeckel *l* geschlossen und dadurch werden die heissen Gase gezwungen, durch das Rohr *k* in den Bodentheil $g^I$ des zweiten, oben noch offenen Kessels überzutreten und sich durch Siebboden $h^I$ zu vertheilen. Die Auffüllung der Contactmasse in diesem Kessel erfolgt in gleicher Weise wie bei dem ersten, und ebenso wird auch nach Schluss des Mannlochdeckels $l^I$ der dritte Kessel gefüllt u. s. w. Um eine vorzeitige Abkühlung der erhitzten Gase auf dem langen Wege durch sämmtliche Kessel möglichst zu verhindern, können die letzteren sowie auch die Verbindungsrohre *k* $k^I$ u. s. w. mit Wärmeschutzmasse umhüllt werden, eine Vorkehrung, die auch für den nachfolgenden Contactprocess von Nutzen ist. Der letzte Rohrstutzen $k^{II}$ wird schliesslich nach erfolgter Füllung zur Weiterführung der Contactgase mit den $SO_3$-Absorptionsapparaten verbunden. — In gleicher Weise wie bei den vorbeschriebenen Salzmassen kann auch bei Anwendung breiiger oder schlammiger Massen, die fein vertheilte unlösliche Stoffe, wie Thon u. s. w., enthalten, verfahren werden. Bei diesen, die kein Krystallwasser gebunden enthalten, könnte selbst die Anwendung unerwärmter Luft genügen, doch würde unter diesen Umständen die Zeitdauer des Trockenprocesses sehr in die Länge gezogen werden. — An Stelle der Siebböden kann man auch für die Gasvertheilung parallel zum Kesselboden angeordnete, mit dem Gaseintrittsstutzen verbundene Rohrschlangen benutzen, die nach unten mit zahlreichen Löchern oder offenen Rohrstutzen versehen sind, durch welche das Gas in die breiige, flüssige oder schmelzbare

Masse eintritt. Um die Porosität bez. Blasenbildung in der Masse zu verstärken, kann man den eigentlichen Trägermaterialien solche Stoffe zusetzen, welche die Eigenschaft besitzen, sich bei der Erhitzung unter Zersetzung aufzublähen, wie z. B. Zucker, Leim u. s. w. Die aus diesen Körpern zurückbleibende Kohle verbrennt später, sobald die Temperatur auf schwache Rothglut gesteigert wird. Die technischen Vortheile dieses Verfahrens der Contactmassenherstellung bestehen in der einfachen Ausführung, der verhältnissmässig grossen Porosität und demzufolge Wirksamkeit der erzielten Contactsubstanzen, und ferner, wenn die Ausführung in den Contactapparaten selbst vorgenommen wird, in dem Umstande, dass durch eine angemessene Stärke des Gasstromes die Anzahl und die Weite der sich bildenden Kanäle und Poren dem später anzuwendenden Contactgasstrome in einfacher Weise angepasst werden können.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung poröser Contactmassen für katalytische Processe, dadurch gekennzeichnet, dass durch die in gelöstem, flüssigem, breiigem oder schlammigem Zustande befindliche oder beim Erwärmen im Krystallwasser oder in aufgesaugter Flüssigkeit ganz oder theilweise schmelzbare Contactträgermasse, welcher die eigentliche Contactsubstanz in irgend einer Form beigemengt ist, ein event. erhitzter Gasstrom bis zur Austreibung des den gelösten, flüssigen, breiigen, schlammigen oder schmelzbaren Zustand bedingenden Bestandtheils der Masse und Umwandlung derselben in eine für den Contactprocess hinreichend widerstandsfähige starre Form hindurchgetrieben wird, zum Zwecke der Bildung von Kanälen, Blasen oder Poren in der Masse.

2. Die Ausführung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Anwendung und Aufbau eines aus mehreren, mit Siebböden oder anderen Gasvertheilern versehenen Abtheilungen zusammensetzbaren, nach Beendigung des Verfahrens für den Contactprocess direct verwendbaren Kessels oder Cylinders in der Weise, dass eine weitere noch leere Abtheilung erst angeschaltet wird, wenn der Aufbau der Contactmasse in der vorhergehenden beendet ist (Fig. 90).

3. Das durch Anspruch 2 geschützte Verfahren dahin abgeändert, dass man eine Mehrzahl von einzelnen mit Gasvertheilern versehenen Kammern oder Kesseln anwendet, welche durch Rohrleitungen in der Weise zu einem, nach Beendigung des Verfahrens für den Contactprocess ebenfalls direct verwendbaren Apparat vereinigt sind, dass nach erfolgtem Aufbau der Contactmasse in der vorhergehenden Kammer jedesmal durch Abschluss der Füllöffnung der heisse Gasstrom in die folgende Kammer zwecks Aufbau der Contactfüllung weitergeführt werden kann, bis sämmtliche Einzelkammern gefüllt sind (Fig. 91).

Darstellung platinirter Contactssubstanzen nach W. Majert (D. R. P. Nr. 134 928). Platinhaltige Contactsubstanzen, wie platinirter Asbest, Bimsstein u. s. w., werden bis jetzt allgemein nach dem von Winkler angegebenen Verfahren hergestellt, welches darin besteht, dass man die zu platinirenden Substanzen zunächst mit einer wässerigen Platinchloridlösung und dann mit einer eben solchen Salmiaklösung tränkt. Hierdurch wird Platinsalmiak auf dem Körper niedergeschlagen. Durch Glühen wird derselbe zerstört und das Platin als Platinmoor auf dem Körper erhalten. Dies Verfahren ist nicht nur umständlich, sondern auch dadurch unvortheilhaft, dass das Platinmoor leicht von dem Körper abstäubt. Auf sehr einfache Weise erhält man äusserst wirksame Contactkörper, wenn man ein Platinsalz, z. B. Platinchlorid, in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton oder Essigäther löst,

mit dieser Lösung die zu platinirenden Körper tränkt und sie dann anzündet. Durch das Verbrennen des Lösungsmittels wird zugleich das Platinsalz reducirt und das Platin bleibt, den Körper in feinster Vertheilung überziehend und fest anhaftend, zurück. Auf diese Weise gelingt es, platinirten Asbest von grosser Wirksamkeit bei z. B. nur 2 Proc. Platingehalt zu erzeugen.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Darstellung platinirter Contactsubstanzen, darin bestehend, dass man die zu platinirenden Substanzen mit einer Lösung eines Platinsalzes in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton oder Essigäther tränkt und durch Verbrennen des Lösungsmittels das Platin abscheidet.

Träger für katalytische Substanzen. H. Neuendorf (D. R. P. Nr. 127 846) bespricht die bisherigen Verfahren und fährt dann fort: „Es hat sich nun gezeigt, dass die Sulfate der alkalischen Erden beim Contactprocess völlig unveränderlich bleiben, und dass diese durch Umwandlung beliebiger, durch Schwefelsäure zerlegbarer Salze der alkalischen Erden unter Einhaltung gewisser Bedingungen in eine Form gebracht werden können, die bei hoher Porosität festes Gefüge und Druckfestigkeit vereinigt, neben völliger Unveränderlichkeit im Betriebe. Die Herstellung wird in der Weise bewirkt, wie sich in der Natur oder bei technischen Processen (z. B. bei der Fabrikation von Sulfat nach Hargreaves) Umwandlungen vollziehen, in denen nach einer chemischen Veränderung noch die ursprüngliche Form des zersetzten Körpers erhalten bleibt. Wendet man z. B. als Contactsubstanz platinirtes Baryumsulfat an, so dampft man zunächst Chlorbaryumlösung zur Trockne ein, tränkt die entstandenen porösen Salzkrusten mit Platinchlorid, trocknet und wandelt die Masse unter hoher Erhitzung durch einen Gasstrom von schwefliger Säure, Wasserdampf und Luft oder durch Dämpfe von $H_2SO_4$ in Baryumsulfat um. — In gleicher Weise ergeben die organischen Verbindungen der alkalischen Erden, wie besonders ihre essigsauren, sulfosauren Caseïnverbindungen, die erst bei hoher Temperatur sich zersetzen, unter gleichzeitiger Einwirkung der Schwefelsäuredämpfe äusserst poröse und dabei feste Gerippe. Die Tränkung dieser Gerippe mit der Lösung der Contactsubstanz kann ebenso gut (oder zweckmässiger wegen event. Abfalles) nach der Umwandlung in Sulfat erfolgen, da die Lösung wegen der grossen Porosität in beliebigen Mengen aufgesaugt wird. — Der neue technische Effect, welcher durch die nach vorliegendem Verfahren dargestellte Contactsubstanz gegenüber den bisherigen erzielt wird, besteht in grösserer Wirksamkeit in Folge der durch die künstlich erzeugte Porisität erhöhten Verdichtung der Gase in den Poren und grösserer Oberflächenwirkung bei völliger Unveränderlichkeit im Betriebe und Druckfestigkeit. — Bei den bisher angewendeten Verfahren sind zum Durchleiten der Gase meist Druckpumpen im Gebrauch, während bei widerstandsfähigem porösen Material Ventilatoren benutzt werden können. Diesen Vortheil gewähren die neuen Contactkörper. Sie machen die Verwendung von durchlochten Platten, die immer bis zu einem gewissen Grad den Contactprocess nachtheilig beeinflussen,

sowie Druckpumpen überflüssig, da durch Wahl der Korngrösse für bestimmte Querschnitte der Durchgang einer gewissen Gasmenge ohne wesentliche Druckverluste gegeben ist und eine Querschnittsverengerung oder gar Verstopfung in Folge Sinterns oder Zerfallens wegen der Druckfestigkeit und völligen Unveränderlichkeit der Masse nicht vorkommen kann. Eine Regeneration der Masse wird nur beim langen Durchleiten ungenügend gereinigter Gase erforderlich, wodurch der Platinüberzug und die Poren mit Flugstaub überzogen werden, was sich jedoch durch entsprechende Reinigung der Gase vermeiden lässt. Wird jedoch nach langem Gebrauch eine Regeneration erforderlich, so erfolgt sie durch Auskochen der Masse mit Sodalösung, wodurch die Erdalkalisulfate in Carbonate übergeführt werden. Diese werden durch Behandeln mit sehr verdünnter kalter Schwefelsäure in Lösung gebracht und alsdann von dem sich leicht absetzenden Platinschwamm abgegossen.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von druckfesten und widerstandsfähigen, aus den Sulfaten der Erdalkalien bestehenden Trägern für katalytische Substanzen (z. B. Platin), dadurch gekennzeichnet, dass man Salze des Baryums, Strontiums oder Calciums (ausser den Sulfaten) bei hoher Temperatur der Einwirkung von schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf bez. Schwefelsäuredämpfen aussetzt.

Die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid durch die Contactwirkung von Eisenoxyd untersuchte eingehend G. Lunge und G. P. Pollitt (Z. angew. 1902, Sonderabdr.). Zunächst wurden reines Eisenoxyd und reines Schwefeldioxyd mit Luft verwendet:

Versuchsreihe I: Temperatur im Rohre 680 bis 700°; Gasmenge pro Minute 25 cc.

| | Procentgehalt der Anfangsgase an $SO_2$ | Procentische Umwandlung von $SO_2$ in $SO_3$ |
|---|---|---|
| 1. | 2,5 | 38,1 |
| 2. | 2,5 | 40,5 |
| 3. | 4,4 | 38,0 |
| 4. | 9,0 | 38,3 |
| 5. | 9,3 | 35,2 |
| 6. | 11,3 | 37,9 |
| 7. | 11.9 | 38,4 |
| 8. | 12,3 | 39.2 |
| 9. | 13,9 | 27,5 |
| 10. | 15,5 | 21,2 |
| 11. | 16,6 | 18,2 |
| 12. | 19,5 | 10,6 |

Demnach macht für die Umwandlung von $SO_2$ in $SO_3$ unter sonst gleichen Umständen die Verdünnung des Schwefeldioxyds mit Luft von einem Procentgehalt von 2,5 an bis zu 12,3 Proc. $SO_2$ so gut wie gar keinen Unterschied. Erst bei höheren Concentrationen geht mehr unverändertes $SO_2$ fort. Auch leidet durch Arbeiten mit diesen hohen Concentrationen der katalytische Effect der Contactmasse; man muss nachher das Rohr längere Zeit mit verdünntem Gasgemisch behandeln,

um wieder auf den früheren Umwandlungsgrad zurückzukommen, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht, die unmittelbar nachher mit demselben Contactrohr gemacht wurden, um den Erfolg bei verdünnten Gasen nochmals zu controliren.

| | Procentgehalt der Anfangsgase an $SO_2$ | Procentische Umwandlung von $SO_2$ in $SO_3$ |
|---|---|---|
| 13. | 2,4 | 22,8 |
| 14. | 2,9 | 31,2 |
| 15. | 2,4 | 38,6 |

Nachdem Obiges festgestellt war, wurde bei den späteren Versuchen allgemein nur darauf gesehen, die Zusammensetzung der Gase zwischen den Grenzen 2 und 5 Proc. $SO_2$ zu halten. — Um den Einfluss der Feuchtigkeit der Gase zu prüfen, wurden Temperatur und Stromgeschwindigkeit belassen, es wurde aber die Trocknung der Luft unterlassen, so dass die gewöhnliche atmosphärische Feuchtigkeit vorhanden war.

Versuchsreihe II. Die Gase enthielten zwischen 2 und 5 Proc. $SO_2$. Bei drei hinter einander vorgenommenen Versuchen war die procentische Umwandlung von $SO_2$ in $SO_3$:

| | |
|---|---|
| 1. | 34,0 |
| 2. | 27,9 |
| 3. | 22,7 |

Der die Contactwirkung allmählich immer mehr abschwächende Einfluss der gewöhnlichen Luftfeuchtigkeit war so entschieden ausgesprochen, dass die Forderung einer Abhaltung von Feuchtigkeit, die in dem Patent Nr. 108445 am deutlichsten zum Ausdruck kommt, als vollkommen richtig nachgewiesen anzusehen war und weitere Versuche in dieser Richtung unnöthig erschienen. Wasser ist also unter gewöhnlichen Umständen ein „Gift“ für diese Katalyse, wie dies auch mit allen späteren Versuchsreihen stimmt. Zur Prüfung des Einflusses der Stromgeschwindigkeit bei gleichbleibender Menge der Contactmasse diente dasselbe Rohr, das mit der in Nr. II (Versuch 1 bis 3) gebrauchten Contactmasse (60 g) beschickt war. Temperatur wie in Nr. I und II, Gehalt der Gase an $SO_2$ 2 bis 5 Proc.

Versuchsreihe III:

| | Gasmenge pro Minute cc | Procentische Umwandlung von $SO_2$ in $SO_3$ |
|---|---|---|
| 1. | 8 | 21,8 |
| 2. | 8 | 25,0 |
| 3. | 8 | 29,0 |
| 4. | 8 | 34,2 |
| 5. | 8 | 39,1 |
| 6. | 8 | 37,4 |
| 7. | 20 | 38,9 |
| 8. | 36 | 38,5 |
| 9. | 48 | 32,6 |

Die ersten Versuche zeigen, wie die durch die feuchten Gase in Reihe II „vergiftete" Contactmasse ganz allmählich wieder auf ihren vollen Wirkungsgrad, d. h. nahe an 40 Proc. Umwandlung kommt. Es ist dann kein merklicher Unterschied zwischen einer Geschwindigkeit von 8, 20 und 36 cc pro Minute, erst bei 48 cc tritt deutliches Herabsteigen des Umwandlungsgrades ein. Das wichtigste Resultat war die allmähliche Steigerung der Contactwirkung durch längeres Hinüberführen von trockenen Gasen bis zu einem für die sonstigen Bedingungen feststehenden Maximum. Es wird sicher auf dasselbe herauskommen, ob die „Vergiftung" der Contactsubstanz durch Ueberleiten von feuchten Gasen oder durch Aufnahme von atmosphärischer Feuchtigkeit an der Luft eintritt. Man versteht deshalb, warum nach D. R. P. Nr. 107 995 die als Contactmasse dienenden Kiesabbrände frisch und warm, wie sie aus dem Ofen kommen, angewendet und nicht durch Liegen an der Luft verschlechtert werden sollen. — Ueber den Einfluss der Temperatur sind für Eisenoxyd meist nur unbestimmte Angaben gemacht worden, etwa „gute Rothglut" u. dgl. Für Platinasbest gibt Knietsch als Optimum die Temperatur von 400 bis 420° an, während er für kupferoxydhaltiges Eisenoxyd (Kiesabbrand) 550° setzt mit einer Maximalumwandlung von $SO_2$ in $SO_3$ von 47 Proc. Bei vorliegenden Versuchen, also mit dem in den früheren Versuchsreihen benutzten und hier beibehaltenen Material (reinem Eisenoxyd), und bei der gleichen Gasverdünnung und Stromgeschwindigkeit ergaben sich unter 600° nur ganz unbedeutende Mengen von $SO_3$; dann

Versuchsreihe IV ergab:

| | Temperatur | Procentische Umwandlung |
|---|---|---|
| 1. | 620° | 46,7 |
| 2. | 620 | 47,5 |
| 3. | 635 | 38,4 |
| 4. | 690 | 38,0 |
| 5. | 730 | 40,1 |
| 6. | 750 | 38,5 |
| 7. | 790 | 30,9 |
| 8. | 790 | 31,6 |
| 9. | 790 | 32,7 |

Hiernach steigt der Umwandlungsgrad sehr schnell bis zu einem Maximum von etwa 47 Proc. bei 620°, sinkt dann schnell auf etwa 38 Proc. und bleibt auch bei steigender Temperatur ziemlich auf gleicher Höhe bis 750°, um darüber ziemlich stark zu fallen. Dies lässt sich vielleicht in folgender Weise erklären. Zunächst, d. h. bei Temperaturen unter 600°, wird $SO_2$ und O von $Fe_2O_3$ zu Ferrisulfat aufgenommen, von dem sich nur wenig in $Fe_2O_3$ und $SO_3$ zersetzt; bei dem Freiwerden des $SO_3$ wird dann ein Theil desselben wieder zu $SO_2$ und O zerfallen. Bei 620° wird schon sehr viel (oder fast alles) $SO_3$ aus dem Ferrisulfat frei und bleibt bei dieser Temperatur auch noch grossentheils als solches bestehen. Ueber 620° hinaus wächst die Dissociation in $SO_2$ und O

über die Neubildung von $SO_3$ hinaus an, und die Bildungscurve von $SO_3$ muss sich senken. Dies würde wohl continuirlich geschehen, aber das Curvenbild ändert sich dadurch, dass bei 650 bis 750° diejenigen Reactionen ihr Maximum haben, durch die $SO_2$ sich auf Kosten von Sauerstoff aus dem $Fe_2O_3$ oxydirt, während gleichzeitig das gebildete $Fe_3O_4$ durch den Luftsauerstoff wieder zu $Fe_2O_3$ regenerirt wird. Bis 750° hält diese Neubildung von $SO_3$ der Zersetzung des $SO_3$ durch ansteigende Temperatur das Gleichgewicht, und erst über 750° erlangt die Zersetzungsreaction das Uebergewicht. — Die bisher gebrauchte Contactmasse wurde einige Stunden einer Temperatur von 550° ausgesetzt, und während dessen das Gemenge von $SO_2$ und Luft eingeleitet; es bildeten sich sehr wenig Dämpfe von $SO_3$. Nun wurde die Temperatur sehr langsam erhöht; der Strom von $SO_2$ wurde abgestellt und nur trockene Luft durchgeleitet, bis keine weiteren Nebel mehr auftraten. Die Temperatur, bei der starke Dämpfe auftraten, lag etwas unter 620°, aber entschieden über 600°. Zwei Versuche zeigten folgende Umwandlungen von $SO_2$ in $SO_3$:

| | |
|---|---|
| 10. | 44,9 Proc. |
| 11. | 51,3 „ |

Letzteres ist der höchste mit dieser Contactmasse überhaupt erreichte Umwandlungsgrad in $SO_3$ und deutet darauf hin, dass unter 600° hauptsächlich Ferrisulfat gebildet, aber bald darüber in $Fe_2O_3$ und $SO_3$ gespalten wird, wobei noch weniger $SO_3$ in $SO_2$ und O zerfällt als bei 620°. — In der Praxis wird man das Eisenoxyd für Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid wohl immer in Form von Kiesabbränden anwenden. Als Contactsubstanz wurden zuerst Abbrände von Aguas Teñidas-Kies angewendet, der von der Halde einer Fabrik stammte und demnach längere Zeit der Luft ausgesetzt worden war, wobei immer etwas Feuchtigkeit aufgenommen wird. Die auf Erbsengrösse zerklopften Abbrände wurden durch Absieben von allem Feineren befreit und vor dem Gebrauche 4 Stunden bei 620° ausgeglüht. Die bei den Versuchen angewendete Gasmischung enthielt wieder 2 bis 5 Proc. $SO_2$, mit einer Geschwindigkeit von 25 cc pro Secunde. Umwandlungsgrad bei den auf einander folgenden Versuchen (je 4 Stunden Dauer):

| | |
|---|---|
| 1. | 7,2 Proc. |
| 2. | 13,5 „ |
| 3. | 32,5 „ |
| 4. | 43,2 „ |
| 5. | 45,1 „ |
| 6. | 44,8 „ |
| 7. | 46,9 „ |
| 8. | 46,6 „ |

Es zeigt sich, dass die an der Luft gelagerten Abbrände anfangs ein sehr schlechter Katalysator sind, aber bei längerem Gebrauche allmählich dasselbe Maximum der Wirkung erreichen, wie das ganz reine Eisenoxyd bei den früheren Versuchen. Anscheinend hält das Eisen-

oxyd hartnäckig ein wenig Hydratwasser zurück, das nun als Contactgift wirkt, und die Verbesserung besteht darin, dass allmählich dieses Hydratwasser vollständig ausgetrieben worden ist. — Arsen kommt in so gut wie allen Schwefelkiesen vor, wenn auch in manchen nur spurenweise. Die Abbrände können schon an und für sich diesen Körper enthalten; bei ihrer Benutzung als Contactsubstanz wird sich aber jedenfalls beim Abrösten des Kieses Arsentrioxyd darin ansammeln und der Arsengehalt der Contactsubstanz demnach beständig steigen. Das D. R. P. Nr. 106 715 besagt, dass alles aus den Kiesöfen kommende Arsen in den ersten Schichten des als Contactmasse dienenden Eisenoxyds zurückgehalten werde und dann keinen Einfluss auf den Process mehr ausüben könne. Ein solcher Gehalt des Eisenoxyds wirkt aber für die Katalyse nicht nur nicht schädlich, sondern sogar in erheblichem Grade fördernd.

Ein Gemenge von Abbränden und Arsentrioxyd wurde z. B. in einem zugeschmolzenen Glasrohre im „Schiessofen“ $^1/_2$ Stunde lang auf 550 bis 600° erhitzt. Auch dann war noch viel $As_2O_3$, neben etwas $As_2S_3$, theils als Pulver, theils als Glas, zu erkennen. Das Ganze wurde im Verbrennungsofen auf 650° erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entwichen, und nun Muster von verschiedenen Theilen des Rohres entnommen, die Gehalte von 2,69 bis 2,73 Proc. As, also so gut wie vollständige Gleichmässigkeit zeigten. Die Katalysenversuche mit dem Gemenge von $SO_2$ und Luft je 4 Stunden lang bei 620° ergaben nun:

| | |
|---|---|
| 1. | 17,9 Proc. Umwandlung |
| 2. | 28,1 „ „ |
| 3. | 40,4 „ „ |
| 4. | 62,9 „ „ |

Nach diesem Versuche wurde durch einen Unfall das Rohr zerbrochen und das Oxyd musste in ein anderes Rohr umgefüllt werden. Diese kurze Berührung mit der Luft führte sofort einen erst allmählich wieder einzuholenden Sturz der Wirksamkeit herbei, wie Folgendes zeigt:

| | |
|---|---|
| 5. | 21,3 Proc. Umwandlung |
| 6. | 38,7 „ „ |
| 7. | 42,6 „ „ |
| 8. | 48,2 „ „ |
| 9. | 52,6 „ „ |
| 10. | 56,8 „ „ |
| 11. | 59,7 „ „ |
| 12. | 67,9 „ „ |
| 13. | 62,8 „ „ |
| 14. | 61,8 „ „ |
| 15. | 75,8 „ „ |
| 16. | 68,8 „ „ |
| 17. | 74,4 „ „ |
| 18. | 74,9 „ „ |

Unter sonst ganz gleichen Umständen wird die katalytische Wirkung des Eisenoxyds durch Beladung desselben mit Arsen ganz bedeutend gesteigert. Statt eines Umwandlungsgrades von etwa 46 Proc. kommen wir auf 75 Proc., also ein Verhältniss von 100 : 163. Bei Versuchen, das Eisenoxyd noch stärker, nämlich bis 30 Proc. mit Arsen zu beladen, wurden keine besseren Resultate als oben erzielt, so dass man vorläufig annehmen kann, dass $2^3/_4$ Proc. As einen genügenden Betrag ausmachen.

Die Erklärung dieses Verhaltens dürfte wohl darin liegen, dass das arsensaure Eisen als Sauerstoffüberträger dient, indem es Sauerstoff an $SO_2$ abgibt, worauf das entstandene arsenigsaure Salz sich sofort wieder durch den Luftsauerstoff zu arsensaurem Salze regenerirt.

Schlussfolgerungen: 1. Für den Umwandlungsgrad von $SO_2 + O$ in $SO_3$ durch glühendes Eisenoxyd ist es praktisch gleichgültig, ob die Anfangsgase nur 2 Proc. oder bis 12 Volumprocent $SO_2$ enthalten. Vermuthlich schadet selbst eine noch grössere Verdünnung nichts. Ueber 12 Proc. $SO_2$ hinaus wird nicht nur die procentische Umwandlung schlechter, augenscheinlich wegen des zu geringen Sauerstoffüberschusses, sondern es verschlechtert sich auch die Wirkung der Contactmasse für geringere Gehalte an $SO_2$. — 2. Das durch Eisenoxyd in $SO_3$ umzuwandelnde Gasgemisch muss so trocken sein, wie es durch gründliche Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure erhalten werden kann. Durch Ausserachtlassung dieser Maassregel wird die Contactwirkung nicht nur sofort stark herabgesetzt, sondern es dauert auch längere Zeit der Behandlung mit Gasen in der Glühhitze, bis sich die Contactmasse von dieser „Vergiftung“ wieder erholt hat. — 3. Durchaus gleiche Erscheinungen wie bei Anwendung von feuchten Gasen zeigen sich bei der Anwendung von Eisenoxyd (reinem oder kupferhaltigem), welches der Luft ausgesetzt gewesen ist und dabei jedenfalls etwas Feuchtigkeit aufgenommen hat. Erst nach langem (30 Stunden oder noch länger dauerndem) Ueberleiten der Gase in der Glühhitze über das Eisenoxyd erreicht die Contactwirkung ihr Maximum, das aber sofort wieder stark sinkt, wenn das Oxyd nach dem Erkalten auch nur kurze Zeit der Luft ausgesetzt bleibt. — 4. Eine Verbesserung der Contactwirkung durch Behandlungsarten, welche die Oberfläche des Eisenoxyds auflockern sollten, war nicht zu erreichen. Oxyde, die durch Glühen von Ferrisulfat oder Ferrosulfat erhalten worden waren, zeigten eine weitaus geringere Wirkung als das durch Glühen von gefälltem Hydroxyd oder in Form von Kiesabbränden erhaltene Eisenoxyd. Ohne Zweifel wird die physikalische Beschaffenheit des Eisenoxyds einen erheblichen Einfluss auf seine katalytische Wirkung haben, aber es gelang bisher nicht, diesen Punkt näher aufzuklären. — 5. Eine Beimengung von Kupferoxyd zum Eisenoxyd (Verwendung der Abbrände von kupferhaltigen Kiesen) ist günstig für die Umwandlung in $SO_3$. — 6. Arsenige Säure wird bei hoher Temperatur (am besten etwa 700°, darunter weniger gut) vom Eisenoxyd vollständig aufgenommen, das man damit bis zu hohen Beträgen beladen kann, jedenfalls in Form von arsensaurem Salz. Das so behandelte Eisenoxyd, wenn es ziemlich viel (bei unseren Versuchen $2^3/_4$ Proc.) Arsen (berechnet als As) enthält, zeigt eine gegenüber dem reinen Eisenoxyd ganz bedeutend (über 60 Proc.) vermehrte katalytische Wirkung zur Vereinigung von $SO_2$ und O. Wenn auf das mit Arsen beladene Eisenoxyd eine längere Schicht von arsenfreiem Eisenoxyd folgt, so vermindert sich der Procentgehalt an $SO_3$ wiederum bis zu dem Grade, wie er für reines Eisenoxyd als Maximum auftritt. —

7. Auch bei kupferhaltigem Eisenoxyd zeigt sich eine deutliche Verbesserung der Contactwirkung durch Aufnahme von Arsen. — 8. Das Optimum der Temperatur für die Contactwirkung von reinem Eisenoxyd zur Bildung von $SO_3$ liegt bei 600 bis 620°. Unter 600° ist die Wirkung sehr gering; über 620° fällt der Procentgehalt der Gase an $SO_3$ ziemlich schnell um ein Gewisses ab, bleibt aber dann bis 750° constant, um erst darüber wieder deutlich zu sinken. Das Sinken der Umwandlung in $SO_3$ bei Erhöhung der Temperatur ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dass der Gleichgewichtszustand für $SO_2 + O \leftarrow SO_3$ sich dann nach der linken Seite hin verschiebt. Der Umstand, dass zwischen 620° und 750° ein merkliches Sinken der Bildung von $SO_3$ nicht eintritt, ist vielleicht dadurch zu erklären, dass hier zwei Arten von Zwischenreactionen ins Spiel kommen, nämlich erstens die Bildung und Spaltung von Ferrisulfat, zweitens die abwechselnde Reduction von $Fe_2O_3$ und Oxydation des entstehenden $Fe_3O_4$, deren Optima bei verschiedenen Temperaturen liegen.

Physikalische Chemie der Schwefelsäure bespricht O. Sackur (Z. Elektr. 1902, 77). Die Oxydation des Schwefeldioxyds zu Schwefelsäureanhydrid ist eine umkehrbare Reaction im Sinne der Gleichung

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist daher

$$\frac{[SO_2]^2 . [O_2]}{[SO_3]^2} = k,$$

wenn die eckigen Klammern die Concentrationen des betreffenden Gases in dem gesammten Gasvolumnen bezeichnen. Es ergibt sich daher, dass die Ausbeute an $SO_3$, d. h. der ökonomische Coëfficient $\frac{SO_3}{SO_2}$ keineswegs ein Maximum ist, wenn die Volumina des Sauerstoffs und der schwefligen Säure in ihrem stöchiometrischen Verhältnisse stehen. Vielmehr ist $\frac{SO_3}{SO_2} = \sqrt{\frac{O_2}{k}}$, die Ausbeute wird also um so ergiebiger, je grösser die Concentration des Sauerstoffs ist. Knietsch (J. 1901, 418) fand, dass sich die Ausbeute an Schwefelsäure in dem Maasse steigerte, als sich das Verhältniss des Schwefeldioxyds zum Sauerstoff in dem Reactionsgemisch zu Gunsten des letzteren verschob. Eine Verdünnung mit indifferenten Gasen, z. B. Stickstoff, sollte nach Knietsch keinen Einfluss auf die Ausbeute an $SO_3$ ausüben. Bezeichnet man aber die Mengen von $SO_2$, $O_2$ und $SO_3$ mit $m_1$, $m_2$, $m_3$, das Gesammtvolum mit v, so ist

$$\frac{m_1{}^2 m_2}{m_3{}^2 v} = k,$$

also der ökonomische Coëfficient $\frac{m_3}{m_1} = \sqrt{\frac{m_2}{v.k}}$. Die Ausbeute muss also darnach mit wachsender Verdünnung durch indifferente Gase kleiner

werden. Ferner wächst die Reactionsgeschwindigkeit mit der Temperatur ziemlich rasch bis zu 450°; unter 350° ist sie so gering, dass das Gleichgewicht in der beobachteten Zeit überhaupt noch nicht erreicht wird. Auch oberhalb 450° wächst zwar die Reactionsgeschwindigkeit, doch kommt die Umsetzung eher zu einem Stillstand, weil die bei diesen Temperaturen ja schon ziemlich beträchtliche Zersetzung des Schwefelsäureanhydrids durch den Katalysator ebenfalls beschleunigt werden muss.

Schwefelsäurecontactprocess. Auf die ferneren theoretischen Ausführungen von G. Keppler (Z. angew. 1902, 809) und J. Brode (das. S. 1081) sei verwiesen.

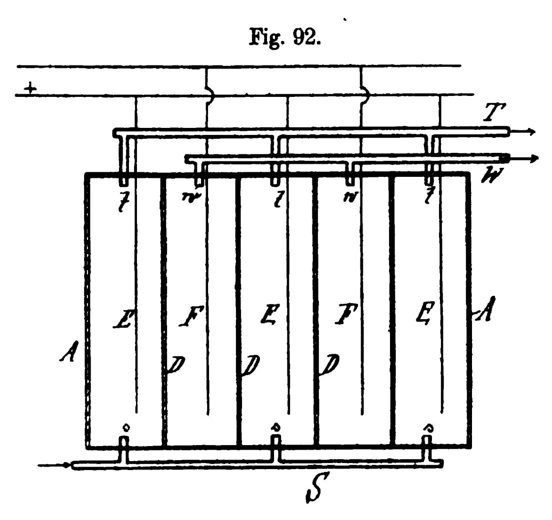
Das Contactverfahren zur Schwefelsäuredarstellung empfiehlt Steger (Z. Bergh. 1902, 507) den Hüttenleuten zur Beachtung.

Schwefelsäureverfahren. Nach Reynaud und Pierron (Engl. P. 1900 Nr. 16 254) soll die Vereinigung von schwefliger Säure und Sauerstoff zuerst nur theilweise, darnach vollkommen vor sich gehen und Dissociation, welche während der letzteren Phase stattfindet, schliesslich durch Wiedervereinigung geregelt werden. Die Temperatur wird einheitlich gehalten, während die Contactsubstanz zuerst arm an Platin, dann reich an diesem und schliesslich wieder arm daran ist. Die Contactsubstanz lässt man während des Processes von gleichem Platingehalt, während man die Temperatur abändert, indem man sie zuerst niedrig, dann hoch und zum Schluss wieder niedrig sein lässt.

Zur Darstellung und Concentration von Schwefelsäure durch Elektrolyse wird nach A. Friedländer (D. R. P. Nr. 127 985) eine vollständig geschlossene Zelle oder ein System solcher durch Diaphragmen in positive und negative Abtheilungen getrennt. Die Diaphragmen sind auf allen Seiten vollständig dicht in die Zellenwände, Decke und Boden eingesetzt und ausserhalb der Flüssigkeit durch Glasirung oder Tränkung u. s. w. möglichst gasdicht gemacht, so dass der über der Flüssigkeit befindliche gasförmige Inhalt der positiven und negativen Zellen vollständig ausser Verbindung steht. In dem Kathodenraum befindet sich Schwefelsäure beliebiger Concentration, diese kann unrein oder auch beliebige Abfallsäure sein. Nach der Formel $H_2SO_4 = H_2 + SO_4$ wird diese Schwefelsäure durch den Strom gespalten. Der entwickelte Wasserstoff wird abgeleitet und zu beliebiger Verwendung aufgefangen. Die $SO_4$-Ionen wandern durch die Diaphragmen zur Anode, woselbst die Zuleitung schwefliger Säure stattfindet. Hierbei findet Umsetzung nach folgender Formel statt: $SO_4 + SO_2 = 2 SO_3$. Es findet also im Anodenraume eine doppelte Concentration an Schwefelsäure statt. Da die schweflige Säure vom Kathodenraum vollständig getrennt bleibt, so bleiben die Flüssigkeiten vollständig klar und es wird keine Spur von Schwefel abgeschieden. Die Reaction kann durch Erhöhung des Druckes und durch Abkühlung unterstützt werden. Bei richtiger Stromzuführung verläuft der Process quantitativ. Die Zu-

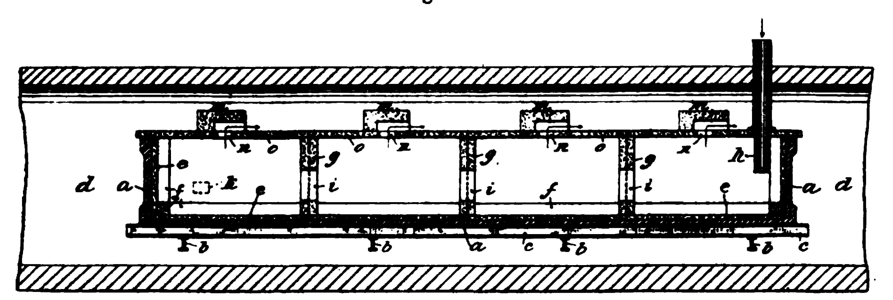
führung der schwefligen Säure kann in feuchtem oder trockenem Zustande geschehen, sie kann rein oder mit Luft u. s. w. verdünnt sein. — Beispiele: 1. Im Anodenraume befinden sich 300 cc mit schwefliger Säure gesättigten Wassers, im Kathodenraume Schwefelsäure von 1,13 spec. Gew. Nach etwa 11 Stunden bei 1,5 Ampère und 2,5 Volt beträgt das spec. Gew. der Schwefelsäure in dem Anodenraume 1,042. Die Abgase der Kathode bestehen aus reinem Wasserstoff. — 2. Im Anodenraume befinden sich 300 cc Schwefelsäure von 1,381 spec. Gew., im Kathodenraume die gleiche Säure. Nach etwa $5^1/_2$ Stunden bei 2 bis 3 Volt und 0,9 bis 1 Ampère zeigt die Anodensäure 1,413 spec. Gew. — 3. An der Anode befindet sich Säure von 1,832 spec. Gew., im Kathodenraume die gleiche Säure. Nach $2^1/_2$ Stunden bei 2 Ampère und 2,5 Volt hat sich rauchende Schwefelsäure gebildet. — 4. Im Kathodenraume befindet sich rohe Kammersäure. Nach ungefähr 2 Stunden ist die rothbraune Farbe vollständig verschwunden und die Verunreinigungen in der Form eines grauschwarzen Belages an der Kathode abgeschieden. In keinem der Fälle soll Schwefelabscheidung eintreten. Zur Ausführung im Grossen soll der Apparat (Fig. 92) benutzt werden. Im Apparat $A$ sind die einzelnen Zellen durch die porösen Zwischenwände $D$ gebildet, durch das Rohr $S$ und die Zweigrohre $s$ wird schweflige Säure in den Anodenraum geleitet. Der Wasserstoff wird durch die Rohre $w$ und das Sammelrohr $W$ abgeleitet. Dadurch, dass man die Ableitungsrohre $W$ und $T$ durch Ventile oder durch Eintauchen in Flüssigkeiten verschliesst, kann in den Zellen beliebiger Druck erhalten werden. $E$ und $F$ sind die positiven bez. negativen Elektroden. Die Rohre $T$ und $t$ sollen dazu dienen, die gleichzeitig mit der schwefligen Säure eingeleiteten Gase bez. Luft abzuführen. Diese Gase können davon herrühren, dass die schweflige Säure nicht rein, sondern mit Luft u. s. w. verdünnt ist; sie können auch absichtlich zugefügt sein, um auf die gleiche Weise wie beim Rohre $W$ beliebigen Druck in den Zellen $E$ zu erzeugen. Der Apparat kann aus jedem beliebigen säurefesten Material hergestellt werden. Nimmt man Metallgefässe, so bilden diese zugleich die Kathode. Die einzelnen Abtheilungen sind mit Füll- und Ausflussöffnungen versehen.

Fig. 92.



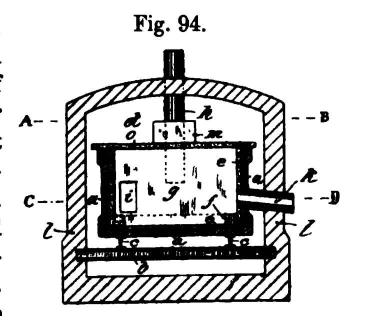
Verfahren zur Gewinnung von hochconcentrirter Schwefelsäure (über 60° B.) von A. Zanner (D. R. P. Nr. 134 661) ist dadurch gekennzeichnet, dass zur Concentration schwächerer Säure die Wärme der den Röstöfen entströmenden schwefligsauren Gase innerhalb der Leitungskanäle zwischen Röstöfen und Gloverthurm bez. Kammer benutzt wird. Die gusseiserne Pfanne *a* (Fig. 93 und 94) ist auf ein-

Fig. 93.



gemauerten Querschienen *b* und auf diesen ruhenden Längsträgern *c* so in dem Leitungskanal *d* montirt, dass sie auf allen Seiten frei steht und so allseitig der Einwirkung der heissen Gase ausgesetzt ist. Die Pfanne ist mit einer säurebeständigen Auskleidung *e* versehen, deren Fugen durch besondere Eckleisten *f* und die die Pfanne in einzelne Kammern theilenden Scheidewände *g* überdeckt sind. Das Rohr *h* bildet den Einlauf für die Speisesäure, welche die Kammern der Pfanne im Schlangenlauf durch abwechselnd an verschiedenen Seiten der Scheidewände angeordnete Durchlässe *i* passiren muss und schliesslich durch den die Kanalwandung *l* durchbrechenden Auslauf *k* der letzten und heissesten Kammer als hochconcentrirte Säure austritt. Die bei der Concentration entweichenden Wasser- und Säuredämpfe ziehen in Richtung des Röstgasstromes durch mit Kappen *m* überdeckte Oeffnungen *n* des Deckels *o* ab. Diese sich nur in Richtung des durch die Pfeile angedeuteten Zuges der Heizgase öffnenden Kappen *m* verhindern vollkommen das Eindringen des Flugstaubes, behindern jedoch in keiner Weise das Entweichen der abdestillirenden Gase.

Fig. 94.



Schwefelsäureconcentrationsapparat. Nach Th. G. Webb (D. R. P. Nr. 135 886) wird an jedem der Becher *a* (Fig. 95 bis 97 S. 308) ein Hilfseinsatz *b* benutzt, dessen Wände möglichst nahe an die Wände des Aussengefässes, und zwar möglichst genau central auf den Boden des Hauptgefässes aufstehen. Das verticale Innengefäss hat an

seinem unteren Ende eine oder mehrere Communicationsöffnungen *c*, durch welche der Inhalt des Innengefässes mit dem des Aussengefässes in Verbindung steht. Der obere Rand erstreckt sich noch etwas ober-

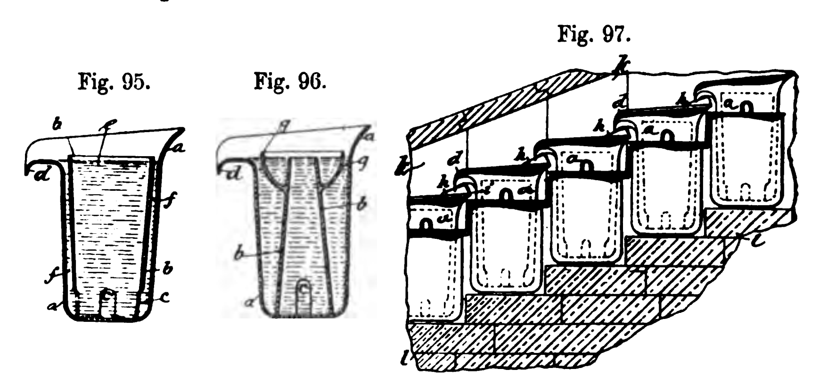


Fig. 95. Fig. 96. Fig. 97.

halb des Auslasses bez. der Auslassschnauze *d* jedes einzelnen Aussengefässes. Der Hilfseinsatz *b* kann auch ohne Boden construirt sein, und dient in diesem Fall der Boden des Bechers *a* gleichzeitig als Boden für den Hilfseinsatz (Fig. 95). Durch den Hilfseinsatz wird jeder Concentrationsbecher in zwei Abtheilungen zerlegt, welche zwei verticale Flüssigkeitssäulen enthalten, von denen die innere *e* eine compacte Flüssigkeitssäule, die äussere *f* eine von ringförmigem Querschnitt ist. Die zu concentrirende Flüssigkeit läuft zunächst in den Hilfsbecher *b*, sodann durch die seitlichen Bodenöffnungen *c* in den Becher *a*, von wo sie dann durch die Ueberlaufschnauze nach dem nächsten Hilfseinsatzgefäss *b* fliesst, so dass eine jede Flüssigkeitssäule ihre eigene unabhängige Verdampfungsoberfläche hat. In Fig. 96 ist veränderte Ausführungsform des Einsatzkessels *b* dargestellt, welche am oberen Ende eine kragenförmige Erweiterung *g* trägt, so dass ein ringförmiges Bassin um den oberen Theil des Einsatzkörpers gebildet wird. Bei dieser Ausführungsform ergiesst sich die von dem vorherigen Becher kommende Säure zunächst in das ringförmige Bassin und sodann erst in das Innere des Einsatzkörpers *b*. Die Aussengefässe können mit einem Rand versehen sein, um den Ueberlauf von einem Becher zum andern zu erleichtern. Am besten bewährt sich aber die Anwendung einer losen Rinne, welche auf der Kante des einzelnen Bechers aufliegt und durch Vorsprünge *i i* daselbst gehalten wird. Diese Vorsprünge, welche am Boden der Rinne angebracht sind, passen genau auf den Rand des Bechers *a*. — Die Concentrationsbecher können in einem Heissluftraum *k* eines Ofens *l* (Fig. 97) offen untergebracht sein. In diesem Fall werden die Kanten der Becher *a* leicht geneigt ausgebildet. Die Concentrationscolonne kann aber auch derart arbeiten, dass der Ofen lediglich zur Beheizung dient und die Dämpfe einem geschlossenen Rohr zugeführt werden.

Zur Concentration von Schwefelsäure wird nach Kaufmann & Cp. (D. R. P. Nr. 134 773) die Säure in gusseisernen Gefässen, die mittels Dampfmantel oder durch Gas heizbar sind, unter Vacuum eingedampft und in dünner Schicht von 10 bis 15 mm Höhe über die Heizflächen durch einen sich dicht an die Wandungen anschmiegenden Rührer getrieben, dessen Umfangsgeschwindigkeit so bemessen ist, dass die Centrifugalkraft der in Rotation befindlichen Säure dem Vacuum entgegen so gross ist, dass die concentrirte Säure continuirlich austreten kann.

Die Rentabilität der Schwefelsäuregewinnung mittels des Anhydridverfahrens und des modernen Bleikammerprocesses vergleichen F. Lüty und H. Niedenführ (Z. angew. 1902, Sonderabdr.). Für die Berechnungen sind Anlagen von 200 hk Leistung an als Monohydrat gerechneter Säure in 24 Stunden angenommen. Die Anwendung der am meisten benutzten etwa 50 Proc. Schwefel haltenden portugiesischen Pyrite vorausgesetzt, kann man für gut construirte und geleitete Kammeranlagen eine Ausnutzung des Rohstoffes von etwa 94,5 Proc. annehmen, indem bis 3,5 Proc. des aufgewandten Schwefels in den Abbränden, 2 Proc. bei der Umwandlung der erzeugten schwefligen Säure zu Kammersäure verloren gehen. Bei einem Preise von 2 Mk. für 1 hk Pyrit nach Abzug des Werthes der Abbrände betragen demnach die Kosten des Schwefelrohmaterials für 1 hk als Monohydrat gerechnete Kammersäure 1,28 Mk. — Der Verbrauch an 36° Salpetersäure stellt sich bei einem gut betriebenen Kammersystem für 100 Th. Monohydrat auf etwa 1,1 Proc., also wenn 1 hk derselben 19 Mk. kostet, auf 21 Pfg. Der Kohlenaufwand bei der Kammersäureerzeugung beläuft sich auf 100 Th. als Monohydrat gerechneten Products auf 12 Proc., also bei einem Preise des Heizmaterials von 16 Mk. für 1 t auf ungefähr 19 Pfg. Die für den Gesammtbetrieb in 24 Stunden erforderlichen Arbeiter sind

| | |
|---|---|
| für die Dampfanlage . . . . . . . . . . . | 2 Mann |
| für Zufuhr der Rohstoffe und Abfuhr der Abbrände und Diverses . . . . . . . . . . . . | 3 „ |
| für die Röstöfen (Stückkies und Feinkies) . . . | 8 „ |
| für den Kammerbetrieb (automatische Säurehebung vorausgesetzt) . . . . . . . . | 2 „ |
| | 15 Mann |

Bei 3 Mk. Tagelohn ergeben sich demnach für 1 hk als Monohydrat gerechneter Säure 22½ Pfg. Bedient man sich zur Erzeugung der schwefligen Säure der neuerdings auch in Deutschland eingeführten mechanischen Röstöfen, so stellen sich die Arbeitslöhne für 1 hk $H_2SO_4$ nur auf etwa 16½ Pfg. Für Reparaturen sind 14 Pfg. für 1 hk Product ein entsprechender Satz. Generalunkosten sollen hier nicht in Betracht gezogen werden, da für diese bei dem alten und neuen Verfahren ein Unterschied nicht anzunehmen ist. — Der in der Praxis am meisten unter den den Gestehungspreis der Säure gebenden Factoren variirende ist die Amortisationsquote, wie sie sich aus den in Betracht zu ziehenden

Anlagekosten ergibt. Diese würden bei einer Kammeranlage, wie man sie in den 80er Jahren des verflossenen Jahrhunderts zu bauen pflegte, für deutsche Verhältnisse bei ökonomischer Durchführung folgendermaassen zusammenstellen:

| | | |
|---|---|---|
| 1. Terrain 2500 qm à 20 Mk. . . . | 50 000 | Mk. |
| 2. Gebäulichkeiten etwa . . . . . | 100 000 | " |
| 3. Dampf- und Maschinenanlage . . | 16 000 | " |
| 4. Kiesöfen und Gaskanäle . . . . | 48 000 | " |
| 5. Glover, Kammern und Gay-Lussacs | 156 000 | " |
| Summe | 370 000 | Mk. |

Hieraus ergibt sich bei einer mittleren Amortisation der Anlagekosten von $7^1/_2$ Proc. und bei 5 Proc. Verzinsung des Anlage- und Terrainwerthes ein jährlicher Betrag von 42 500 Mk., also für 1 hk als Monohydrat gerechneter Säure eine Amortisations- und Verzinsungsquote von 58,3 Pfg. — Es wurde im Vorstehenden betont, dass die mit 370 000 Mk. ausgesetzten Anlagekosten für eine ökonomische bauliche Ausführung gelten; für viele existirende Kammeranlagen trifft diese Voraussetzung nicht zu und ist für die in Frage stehende Production ein Capitalaufwand von 450 000 Mk. und darüber keine Seltenheit. Bei einer solchen Summe beträgt aber die Amortisation und Verzinsung auf 1 hk Product 75 Pfg. und darüber. — Die vor den achtziger Jahren ausgeführten Kammeranlagen weisen durchweg einen sehr geringen Aufwand an Glover- und Gay-Lussacraum auf. Erst mit der Erkenntniss auch der hohen productiven Leistung dieser Thürme wurden sie vergrössert und ihrer baulichen Ausführung eine sachgemässere Behandlung zu Theil. Durch hinreichend weit bemessene Gloverapparate, durch die Berücksichtigung aller für guten Gasauftrieb in Betracht kommenden Bedingungen wurden die vorderen Kammerpartien unter stärkeren Druck und damit zu hoher Raumleistung gebracht. Die Erkenntniss, dass die früher üblichen Gloverfüllungen mit netzwerkartig zusammengestellten auf Kant aufgebauten Steinen, vor Allem aber die lange Zeit beliebten Cylinder von den beiden in Reaction zu setzenden Materien Gas und Flüssigkeit für letztere eine zu schnelle Bewegung durch den Reactionsraum ergaben, führte zu neuen Constructionen, die eine wesentliche Verminderung der Höhe des Gloverapparates gestattet haben. In dieser Hinsicht haben sich besonders die nach dem Princip der Lunge'schen Platten construirten Füllkörper, wie dieselben zugleich mit der Art ihres Aufbaues mit der Fig. 108 erläutert sind, bewährt. Dieselben werden gegenwärtig in den unteren Thurmpartien mit weiteren, nach oben zu mit geringer werdenden Abständen einmontirt. Sehr empfehlenswerth ist es, den obersten Thurmtheil mit nach Pat. 128 651 der Meissner Thonwaaren- und Kunststeinfabriken angeordneten Schalen, welche die Abbildungen in Fig. 100, 101 und 107 zeigen, auszusetzen. Die Fig. 98 bis 108 führen einen in der vorstehend beschriebenen Weise gefüllten Glover vor, bei dem auch die Unterbrechung der Aussetzung mit seitlichem Zugang zur leichteren Entfernung von Flugstaubansätzen ange-

**wandt ist. Diese Vorkehrung hat inzwischen bei verschiedenen Schwefelsäurefabriken erfolgreich Anwendung gefunden. Der erwähnte Apparat, für ein System von 10 bis 15 000 k $H_2SO_4$ Tagesleistung ausreichend,**

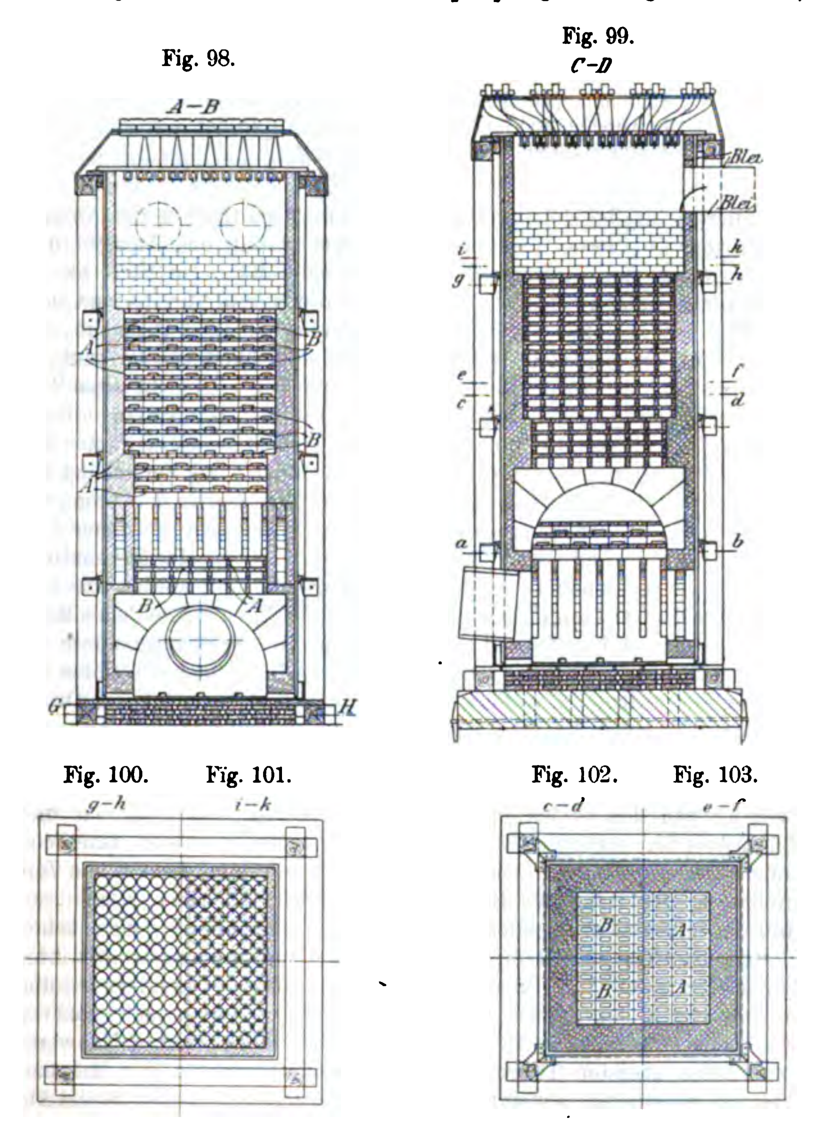



Fig. 98. Fig. 99. Fig. 100. Fig. 101. Fig. 102. Fig. 103.

**hat trotz der doppelten Tragbögen und des für die Einsteigöffnung erforderlichen unausgesetzten Raumes nur 7 m Höhe, während z. B. bei Cylinderfüllung 10 m Thurmhöhe und darüber nöthig sein würden.**

Kommt die erwähnte Unterbrechung der Aussetzung nicht zur Anwendung, so genügen für die nach Niedenführ'schem System gefüllten Gloverthürme schon 6 m Totalhöhe; auf einem bekannten mitteldeutschen Werke arbeiten sogar mehrere Thürme mit nur 5,6 m zur vollsten Zufriedenheit.

Fig. 104.

a–b

— Von grösster Wichtigkeit für die Beschränkung des aufzuwendenden Gloverraumes ist noch eine den ganzen Thurmquerschnitt gleichmässig treffende Berieselung. Um eine solche zu erreichen, muss die Decke mit einer möglichst grossen Anzahl Einflussöffnungen versehen und darauf geachtet werden, dass jeder derselben in gleichen Zeiträumen gleiche Flüssigkeitsmengen zugeführt werden.

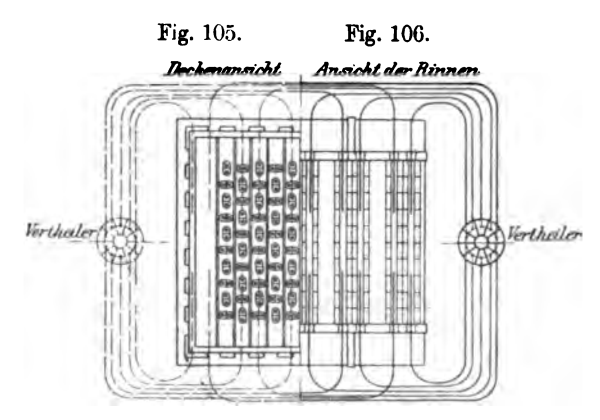


Fig. 105. Fig. 106.

Letzteres erreicht man für Apparate von kleinerem Durchmesser immer noch am einfachsten mittels der Segner'schen Räder und Regelung des Zuflusses zu denselben mit Rabe'schen Messhähnen.

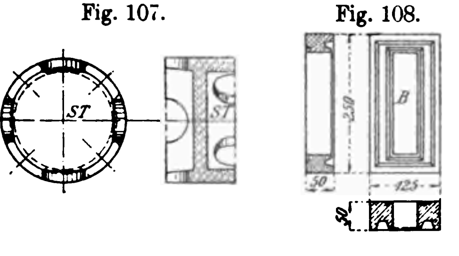


Fig. 107. Fig. 108.

Für weitere Glover dienen Ueberlaufvertheiler, die sich bei entsprechend grossem Durchmesser mit einer grossen Anzahl von Ueberläufen construiren lassen. Leider lässt die Gleichmässigkeit des Functionirens der einzelnen Ueberläufe zu wünschen übrig. Besser ist es, über der Thurmdecke mehrere parallele mit Ueberlaufschnauzen versehene, von einem Segnerrade gespeiste Rinnen anzubringen, von denen so wenigstens jede derselben gleiche Flüssigkeitsquanten erhält. — Mit der durch diese neueren Gloverconstructionen gegebenen Möglichkeit, die Thurmhöhe zu vermindern, ist schon an sich gegen früher eine Ersparniss in den Anlagekosten erreicht worden, die sich aber dadurch noch grösser gestaltet, dass der

moderne Apparat eine sehr hohe productive Leistung (bei 15 bis 20 Proc. der Gesammtproduction eines Systems) aufweist. Von gleicher Wichtigkeit für den qualitativen und quantitativen Erfolg einer Kammeranlage wie der Glover ist der Gay-Lussacapparat. Ist für diesen stets ein grösserer Aufwand an Reactionsraum zu empfehlen (selbst 4 Proc. des Kammerraumes werden sich stets bezahlt machen), so soll ebenso auf alle Factoren, die denselben wirksamer gestalten, streng geachtet werden. Ein rationelles System soll mit mindestens 2 Absorptionsthürmen versehen sein. Vermeidet man damit einerseits eine vor Allem den Betrieb vertheuernde übermässige Thurmhöhe, so wird, wenn durch Unregelmässigkeiten im Kammerbetriebe der Process in den Gay-Lussac schlägt, wenigstens der zweite Apparat noch längere Zeit seine Pflicht thun und das System vor Salpeterverlust bewahren. — Für die Thurmfüllung ist zu berücksichtigen, dass in jeder Zone Koks von möglichst gleicher Form und Grösse verwandt werden soll, um eine gleichmässige Vertheilung von Hohlräumen und Füllung im Thurme zu schaffen. Diese Bedingungen liessen sich übrigens sehr zweckmässig durch gewöhnliche Kugeln, wie solche aus Steinzeug hergestellt werden, erreichen, wenn sich die Füllung mit solchen nicht erheblich theurer stellen würde, als mit Koks. — Für den ersten Gay-Lussac haben sich als Füllmaterial, mit dem zugleich eine bedeutende Verminderung der Thurmhöhe ermöglicht wird, die Lunge-Rohrmann'schen Platten vorzüglich bewährt, bei deren Verwendung eine totale Thurmhöhe von 5 bis 6 m genügt, um die gleiche Leistung wie mit einem 9 bis 12 m hohen Koksthurm zu erzielen. Dabei verursacht letzterer ungefähr den 4- bis 6fachen Zugverlust wie ein Plattenapparat. — Für die eigentliche Kammeranlage hat die moderne Schwefelsäureindustrie zunächst in der äusseren baulichen Ausführung eine bessere Oekonomie geschaffen. Während man in früheren Jahren, besonders in England, in unangebrachter Sparsamkeit die Bleikammern ohne Bedachung direct ins Freie baute und damit für deren Haltbarkeit und Betriebsgang ungünstige Bedingungen schuf, wurden die in Deutschland in den 80er Jahren erbauten Systeme zumeist in massiven kostspieligen Gebäuden aufgestellt. Die richtige Mitte in dem Aufwand für das Kammergebäude hält entschieden die auf den Werken der Rhenania geübte Ausführungsweise. Man stellt dort zunächst die Glover- und Gay-Lussacthürme ins Freie und gibt nur dem Thurmkopf eine leichte Bedachung. Der Unterbau der Kammern besteht aus gemauerten Pfeilern; wenn der Platz unter den Bleikammern zur Aufstellung der Empfangskästen und der Hebevorrichtungen für die Thurmsäure benutzt werden soll, kann man zum Schutze der Arbeiter und Apparatur den Raum zwischen den auf der Aussenseite der Kammern stehenden Pfeilern mit einer schwachen Steinschicht aussetzen. Die eigentliche Kammeretage wird mit Holzwänden umschalt und mit einer den Platzverhältnissen entsprechenden Bedachung, zumeist Pappdach, eingedeckt. 1 qm Grundfläche des Kammergebäudes stellt sich so einschliesslich Kammergerüsten je nach der Systemgrösse auf 30 bis 45 Mk.

— Wenn es die räumlichen Verhältnisse unter den Bleikammern gestatten, stellt man auch zweckmässig die zur Erzeugung der schwefligen Säure dienenden Oefen hier auf. — Am meisten werden natürlich die Anlagekosten einer Schwefelsäurefabrik durch die Grösse des für die gegebene Production aufgewandten Kammerraumes beeinflusst. — In der ersten Zeit nach Einführung der Glover- und Gay-Lussacapparate benöthigte man bei normalem Salpeterverbrauch für Kiesbetrieb bis nahe an 2 cbm Kammerraum für 1 k aus der erzeugten Säure berechneten Schwefels. Mit der Vergrösserung der Thürme und Berücksichtigung aller für dieselben in Betracht kommenden Bedingungen fiel diese Ziffer ständig; heute werden etwa 1,2 cbm Kammerraum für 1 k Schwefel für erforderlich erachtet, sofern nicht mit anormalem Salpeterverbrauch gearbeitet wird. — Eine weitere Vermehrung der Productivität der Bleikammern wurde durch die Anwendung von Ventilatoren für die Gasbewegung erzielt. Dieselben gestatten, die Kammern unter grösserem Druck zu halten, indem die durch sie gesicherte gleichmässigere Geschwindigkeit der Gasbewegung die Anwendung des Maximums der letzteren zulässt. Bei Kammern, die mit einer Esse verbunden sind oder ins Freie arbeiten, darf man der Grenze grösster Gasgeschwindigkeit nicht so nahe kommen, da sonst bei den allzu sehr wechselnden Zugbedingungen der Betrieb durch Einschlagen des Processes in den Gay-Lussac zu leicht gestört wird. — Am zweckmässigsten wären die Ventilatoren vor dem Glover zu legen, wenn hier hohe Temperatur und Flugstaub ihrer Haltbarkeit nicht ein schnelles Ende bereiten würden. Auch direct hinter dem Glover würden die Apparate noch sehr gut ihrem Zwecke entsprechen, wenn das für dieselben bisher benutzte Material, Hartblei, nicht an dieser Stelle, an der noch mit heissen Gasen und einem grossen Ueberschuss an Stickstoffsäure und anderen schädlichen Factoren zu rechnen ist, zu schnell corrodirt werden würde. Man baut sie daher zumeist vor dem Gay-Lussac ein. In neuester Zeit haben March Söhne in Charlottenburg einen ganz vorzüglichen Ventilator aus Steinzeug construirt, dessen bisherige Verwendung für andere Zwecke voraussetzen lässt, dass derselbe bedenkenlos schon zwischen Glover und erster Kammer verwendet werden kann. Versuche in dieser Richtung stehen in Aussicht und würden dann für besonders grosse Systeme vortheilhaft 2 Ventilatoren, einer zwischen Glover und 1. Kammer, der zweite vor dem Gay-Lussac aufzustellen sein. — Bei sehr langen Systemen von kleinen Querschnittsverhältnissen, wie solche häufig durch allmählichen Zubau von Kammern zu einer ursprünglichen kleinen Anlage entstehen, lässt sich oft, besonders wenn noch von den Oefen nach Glover und Kammern wenig Gasauftrieb gegeben ist, neben lässigem Kammergange ein starkes Auftreten von Untersalpetersäure und damit hoher Salpeterverbrauch erkennen. In solchen Fällen schafft der Ventilator grossen Nutzen und bewirkt bei wesentlicher Steigerung der Production normalen Verbrauch an Salpetersäure. — Selbstverständlich wird die zwangläufige Gasbewegung ein Kammersystem dann zu seiner höchsten Wirkung

bringen, wenn das dabei erstehende Uebermaass an Reactionswärme aus dem Process entfernt wird. Ein richtig behandelter Glover, der einen hinreichend weiten Querschnitt besitzt, um den Gasen eine recht grosse Flüssigkeitsmenge entgegenführen zu können, eine zweckmässige Thurmfüllung, die die Berieselungsflüssigkeit in zeitlich längster Berührung mit dem Gase bringt, werden bewirken, dass letzteres nicht schon in die Kammer ein zu grosses Plus von Reactionswärme mit einführt. Uebrigens wird die Reactionswärme der Kammern neuerdings nutzbringend zur Verdampfung des für den Process nöthigen Wassers verwandt. Besonders in heissen Gegenden hat man durch Wasserzuführung mittels Streudüsen verstanden, den Kammern normale Temperaturen zu schaffen und dabei gleichzeitig eine nicht unwesentliche Oekonomie durch Wegfall der Dampferzeugungskosten zu erreichen. Die einfachste und billigste Kühlung gestatten die als Ersatz des Kammerraums dienenden Lunge-Rohrmann'schen Plattenthürme, deren Construction eine intensive Berieselungskühlung gestattet, so dass z. B. mit etwa 12 Plattenlagen von 20 cm Abstand schon bei mässiger Flüssigkeitszuführung eine Herabsetzung der Temperatur der mit 80° eintretenden Gase auf 40° spielend erreicht werden kann. — In den vorstehenden Zeilen war des Meyer'schen Tangentialsystems Erwähnung gethan. Mit demselben ist für die Oekonomie des alten Bleikammerprocesses ein wesentlicher Fortschritt geschaffen worden. Während bei gewöhnlichen Systemen von 3 gleich grossen Kammern verschiedene von Niedenführ angestellte Messungen für die erste Kammer 2,5 bis 3,5, die zweite 1,75 bis 2,25, die dritte 0,8 bis 1,25 k $H_2SO_4$ auf 1 cbm Reactionsraum ergaben, resultirten bei der aus 3 gleich grossen Tangentialapparaten bestehenden Harburger Anlage 4,4, 4 bez. 1,1 k Säure. Diese Zahlen berechtigen zu den günstigsten Folgerungen für den Werth der Meyer'schen Hypothese. Das Maximum der Raumproductivität in der Schwefelsäureindustrie ist bisher mit dem Lunge-Rohrmann'schen Plattenthurme erreicht worden, der darum in den letzten Jahren eine sehr grosse Verbreitung gefunden hat. Für seine Leistung an Stelle des Kammerraumes gleich hinter dem Glover liegen leider z. Z. noch keine Daten vor. Dagegen liefern zwischen erster und zweiter Kammer eines aus 3 gleich grossen Kammern bestehenden Systems aufgestellte Apparate für 1 cbm des mit Platten (von 10 cm Abstand) gefüllten Raumes etwa 130 k, ein hinter den Kammern placirter Thurm noch bei 20 k Monohydrat in 24 Stunden. — Wenn das seiner Zeit aus nur mit Plath'schen Kegeln gefüllten Thürmen errichtete System trotz thatsächlich sehr hoher Production hinsichtlich seines Salpeterverbrauchs kein rationelles Resultat ergeben hat, so dürfte die Ursache nur darin zu suchen sein, dass sein Erbauer in Folge der zu engen Bemessung der Thürme der hohen Reactionstemperatur in denselben nicht Herr werden konnte. Da man inzwischen bei Anwendung von Lunge-Thürmen gelernt hat, diesem Uebelstande durch grösseren Querschnitt und eine damit ermöglichte intensivere Berieselung zu begegnen, dürfte für eine rationelle Durchführung des

Processes an sich heute der Anwendung eines nur aus Thürmen bestehenden Systems kein Hinderniss entgegenstehen. — Nach der bisher praktisch geübten Verwendungsweise der Plattenthürme zur Schwefelsäuregewinnung werden dieselben mit Bleikammern combinirt benutzt und zwar stellte man sie anfangs als Zwischenthürme zwischen 2 Kammern auf. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, dass den Apparaten für eine solche Disposition ein sehr weiter, die Anlage vertheuernder Querschnitt gegeben werden muss, da anders zum Ausgleich des mit den Platten geschaffenen Zugverlustes in der folgenden Apparatur eine anormal grosse Geschwindigkeit der sie durchziehenden Gase nothwendig wird, die zu einer schlechten Raumausnutzung und grossem Salpeterverbrauch führt. Niedenführ hat darum die Plattenapparate als Nachthürme an das eigentliche Kammersystem angeschlossen und hiermit gute Resultate erzielt. So wurde im J. 1900 auf der chemischen Fabrik zu Schöningen durch Aufstellung eines Nachthurmes von 192 Platten die Tagesproduction einer Anlage, die bisher in 24 Stunden 6750 k Kammersäure geleistet hatte, auf nahe an 10 000 k gebracht. Der Salpeterverbrauch betrug auf 100 Th. Monohydrat nur 0,8 bis 0,9 Proc. — Bei einem oberschlesischen System von 7000 cbm Kammerraum, das in Folge forcirten Betriebes bei hohem Salpeterverbrauch in 24 Stunden etwa 160 hk Monohydrat erzeugte, wurde durch Anschluss dreier Plattenthürme von 150 cbm Gesammtvolumen mit 960 Platten die Tagesproduction um 90 hk $H_2SO_4$ erhöht, wobei der nöthige Aufwand an Salpetersäure um etwa 40 Proc. zurückging. Vor etwa 4 Monaten wurde noch ein Ventilator zwischen dem letzten Plattenthurm und Gay-Lussac eingeschaltet, womit die Production der Anlage insgesammt um über 120 hk $H_2SO_4$ gesteigert wurde. — Man wird also bei kleineren und mittleren Anlagen dem Glover nur eine Kammer folgen lassen und hinter diese Plattenthürme stellen. Bei sehr grossen Systemen kann man hinter einer grösseren Kammer einen verhältnissmässig weiten Thurm mit wenig Plattenlagen in grösserem Abstande aufstellen und hinter diesem noch eine kleine Kammer und die entsprechende Anzahl Nachthürme anbringen. — Für Tagesproduction von 200 hk als Monohydrat gerechneter Säure würde nach Niedenführ eine rationelle Schwefelsäureanlage, wie die Abbildungen Fig. 109 bis 114 zeigen, auszuführen sein. Als Schwefelrohmaterial ist Feinkies gedacht, der in 5 mechanischen Röstöfen a1, a2, a3, a4 und a5 abgeröstet wird. Die Röstgase vereinigen sich in den Gas- bez. Flugstaubkanälen *b*. Zum Ausgleich des durch letztere bedingten Zugverlustes werden dieselben dann mit entsprechendem Auftrieb dem Gloverthurm *c* zugeführt, aus dem sie in die erste Kammer *d* von 1820 cbm Inhalt, die mit einigen Luftschächten, besser nach der von Meyer vorgeschlagenen Wasserrinnenkühlung versehen ist, geleitet werden. An *d* schliesst sich der erste Plattenthurm *e* an, der 10 Lagen von 30 cm Abständen à 28 Platten bez. einen Querschnitt von 4,5 × 2,7 m (Bleimaass) erhält. Auf diesen folgt eine zweite Kammer *e* von 1516 cbm Inhalt und endlich drei weitere Plattenapparate

*g*, *h* und *i*, *g* mit 12 Lagen zu 20 cm Abstand à 24 Platten oder 4 × 2,7 m, *h* mit 14 Lagen zu 20 cm Abstand à 24 Platten oder 4 × 2,7 m, und *i* mit 18 Lagen zu 10 cm Abstand à 20 Platten oder 3,3 × 2,7 m Querschnitt. Von hier werden die restirenden Gase durch eine längere

Fig. 109.

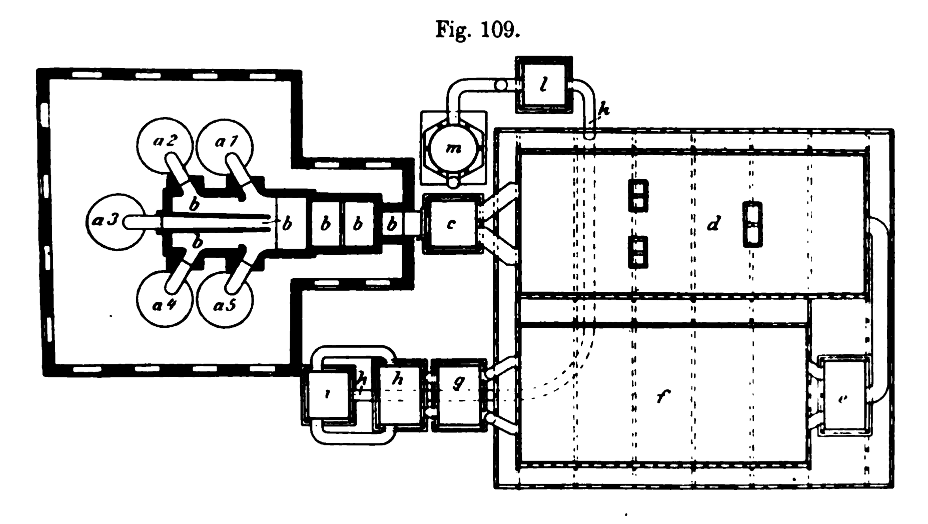
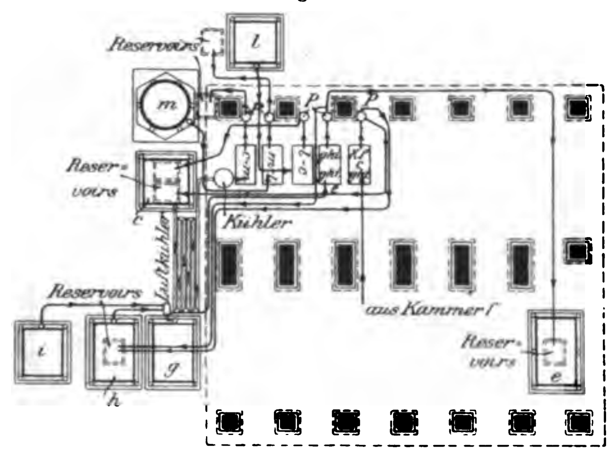



Fig. 110.




Leitung *k* zur Absorption der Stickstoffsäuren in den Plattenvor-Gay-Lussac *l* (2,7 × 2,7 m Querschnitt mit 20 Lagen à 16 Platten) und in den Haupt-Gay-Lussac *m* geführt. Der zur Gasbewegung zweckmässig zu verwendende Ventilator wird in die nach dem Vor-Gay-Lussac führende Gasleitung eingeschaltet. — Für ein so ausgeführtes System, dessen Aufwand an Reactionsraum praktisch erprobten Verhältnissen

entspricht, ergeben sich folgende Anlagekosten (die Grundpreise entsprechen den Eingangs für ein System früherer Ausführungsweise eingesetzten Werthen):

| | | |
|---|---|---|
| 1. | Terrain 1850 qm à 20 Mk. . . . . . . | 37 000 Mk. |
| 2. | Gebäulichkeiten etwa . . . . . . . | 34 000 „ |
| 3. | Dampf- und Maschinenanlage . . . . | 16 000 „ |
| 4. | Kiesofen (Herreshofföfen und Gaskanäle) . | 50 000 „ |
| 5. | Kammern und Thürme . . . . . . . | 98 000 „ |
| | Summe | 235 000 Mk. |

Hieraus ergibt sich bei $7^1/_2$ Proc. Amortisation der Gebäude und Apparate und 5 Proc. Verzinsung des Capitalaufwands für diese und das

Fig. 111.

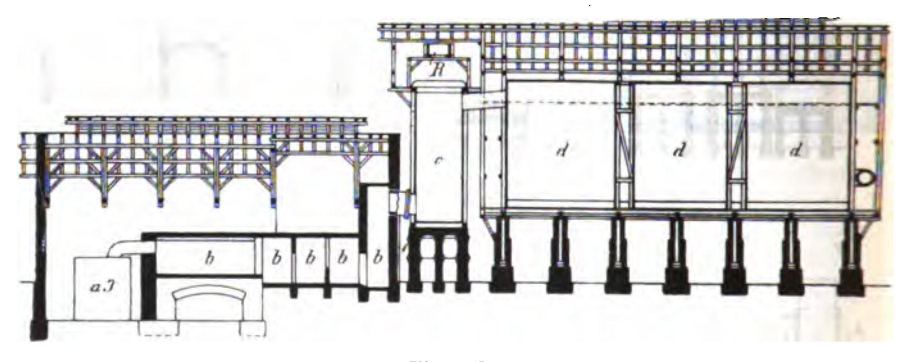
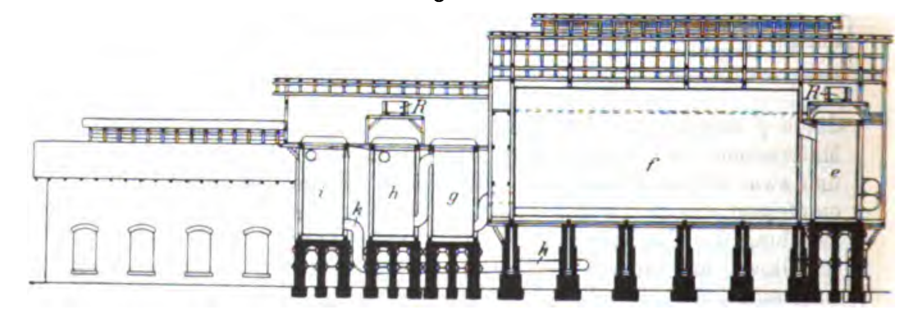



Fig. 112.




nöthige Terrain ein jährlicher Betrag von 26 600 Mk. bez. für 1 hk als Monohydrat gerechnetes Product 36,4 Pfg. Amortisation und Verzinsung. — Es dürfte nach Niedenführ auch ein nur aus Reactionsthürmen bestehendes System für einen rationellen Betrieb durchführbar sein; Fig. 115 u. 116 zeigen ein Bild einer derartigen Anlage für eine Tagesleistung von etwa 72 hk als $H_2SO_4$ gerechneter Säure. Die von den Röstöfen bez. Flugstaubkammern kommenden Gase treten durch *a* in einen Vorthurm *b* und durch die Leitung *c* nach dem Ventilator *d*, der

sie durch das Rohr *e* nach dem Denitrirthurm *f* führt. Dieser Apparat wird mit Nitrose und warmem Wasser bez. verdünnter Säure gespeist und so betrieben, dass er eine denitrirte Säure von etwa 54° Bé. liefert. Die für den weiteren Process noch nöthige Salpetersäure wird gleichfalls

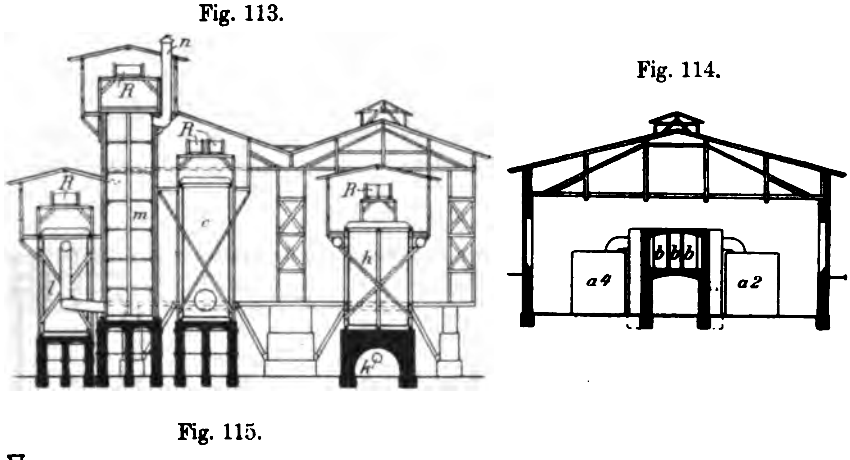



Fig. 113. Fig. 114.

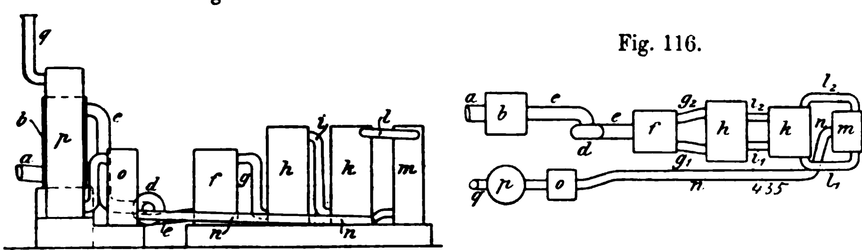



Fig. 115. Fig. 116.

durch *f* eingeführt. Der Thurm wird mit den gleichen säurefesten Materialien, die für Gloverthürme zur Anwendung kommen, ausgesetzt, und zwar ist für denselben die dichtere Füllungsweise mit Schalen zu empfehlen. Von der aus *f* kommenden Säure wird ein Theil zur Berieselung des Thurmes *b* verwandt. Dieser Apparat wird ähnlich wie ein Glover mit einer Unterbrechung der Aussetzung versehen, um die untersten Lagen derselben bei Verstopfungen entfernen zu können. Das Füllmaterial dieses Thurmes soll natürlich grössere freie Oeffnungen für den Gasdurchzug haben. Die den Apparat *b* durchfliessende Säure wird in ihm concentrirt, reinigt die Gase und bewirkt eine Verkühlung derselben, so dass sie dann mit einem Ventilator weiter geschafft werden können. Nachdem sie in *f* die Nitrose denitrirt haben, treten sie durch die Leitung $g_1\, g_2$ nach dem ersten Plattenthurm *h*. In $g_1$, $g_2$ sind ebenso wie in den weiteren Verbindungsrohren $i_1$, $i_2$ bez. $i_3$ Dampfeinführungen einmontirt. Der Plattenthurm *h* ist mit 12 Lagen à 24 Platten in 3-fachen Abständen gefüllt. Der folgende Thurm *k* erhält 18 Lagen

à 20 Platten in doppelten Abständen. Während in *k* die Gase unten ein- und oben austreten, werden sie in dem letzten Productionsplattenthurm *m* oben eingeführt und verlassen ihn unten durch die Leitung *n*. Bei einer derartigen Gasführung beim Schlussthurm wird die beste Leistung desselben sowie der vor ihm stehenden Apparatur erreicht; *m* ist mit 30 Lagen à 12 Platten in einfachen Abständen ausgesetzt. Die von ihrem Schwefelsäuregehalt befreiten Gase gehen durch die Leitung *n* in den Platten-Vor-Gay-Lussac *o*, der 16 Lagen à 9 Platten erhält, und dann in den Koksthurm *p*, um schliesslich durch die Leitung *q* direct ins Freie geführt zu werden. Die aus dem Vor-Glover *b* fliessende Säure wird mittels eines Luftkühlers von einem grossen Theil der in ihm enthaltenen Verunreinigungen befreit. Das System ist für eine tägliche Leistung von 25 hk zu verbrennenden Schwefels berechnet. Seine Production würde sich wie folgt auf die einzelnen Apparate vertheilen:

| | Monohydrat |
|---|---|
| 1. Thurm *h* mit 288 Platten à etwa 11,— k | 3168 k |
| 2. „ *k* „ 360 „ „ „ 7,— „ | 2520 „ |
| 3. „ *m* „ 360 „ „ „ 1,75 „ | 630 „ |
| Auf die Gloverthürme event. Gay-Lussac entfällt dann noch eine Leistung von . | 882 „ |
| Production der Anlage etwa | 7200 k. |

Für diese Anlage würden sich die Baukosten ungefähr folgendermaassen calculiren:

| | |
|---|---|
| 1. Terrain 350 qm à 20 Mk. . . . . . . . | 7 000 Mk. |
| 2. Gebäulichkeiten etwa . . . . . . . . . . | 6 000 „ |
| 3. Dampf- und Maschinenanlage einschl. Ventilator | 8 500 „ |
| 4. Feinkiesöfen und Flugstaubkammern . . . . | 14 500 „ |
| 5. Thürme . . . . . . . . . . . . . . | 48 000 „ |
| In Summe | 84 000 Mk. |

Vorstehende Endsumme gibt amortisirt und verzinst für 1 hk als Monohydrat berechnete Säure eine Belastung der Selbstkosten von 38,4 Pfg. Somit ergeben sich für 1 hk als Monohydrat gerechnete Säure folgende Werthe.

| | Aeltere Systemform nur aus Bleikammern bestehend mit Röstöfen für Handbetrieb<br>Mk. | Neues System aus Bleikammern mit Plattenthürmen combinirt bei Anwendung mechan. Röstöfen<br>Mk. | |
|---|---|---|---|
| Pyritkosten . . . . . . | 1,28 | | 1,28 |
| Salpetersäureverbrauch . . . | 0,21 | | 0,21 |
| Kohlenverbrauch . . . . . | 0,19 | | 0,19 |
| Arbeitslöhne . . . . . . | 0,225 | In Rücksicht auf den kleineren Umfang der Anlage sicher nicht über | 0,165 |
| Reparaturen . . . . . . | 0,14 | | 0,12 |
| Amortisation und Verzinsung . | mindest. 0,583 bis 0,70 und darüber | | 0,364 |
| 1 hk als $H_2SO_4$ gerechnete Säure kostet also ausschl. Generalspesen . . . . . | 2,628 bis 2,745 | | 2,329 |

Dagegen ergeben sich für den Anhydridprocess folgende Herstellungskosten für 1 hk als Monohydrat gerechnete Säure:

| | Günstiger Werth Mk. | Weniger günstige Ziffer Mk. |
|---|---|---|
| Pyrit | 1,28 | 1,28 |
| Kohlenverbrauch | 0,16 | 0,352 |
| Arbeitslöhne | 0,195 | 0,255 |
| Reparaturen | 0,12 | 0,14 |
| Amortisation und Verzinsung | | |
| a) der Anlage und des Terrains | 0,67 | 0,67 |
| b) der Licens | 0,104 | 0,209 |
| 1 hk $H_2SO_4$ kostet ohne Generalspesen | 2,529 | 2,906 |

Nach ferneren Berechnungen für die Herstellung concentrirter Schwefelsäure wird diejenige starke Schwefelsäure die billigste sein, die durch Auflösen von Anhydrid in Kammersäure oder besser noch in mit auf den Pyritbrennern aufgestellten Bleipfannen auf 60° Bé. verstärkter Kammersäure erhalten wird.

Tangential - Bleikammer. Nach Th. Meyer (Z. angew. 1902, 280) besitzt das von Glaser in Baltimore erbaute System 3 Tangentialkammern von 9,15 m Weite und 10,67 m Höhe, also einen Gesammtkammerraum von 2100 cbm. Während vom 28. December bis 18. Januar bereits täglich 32 hk Schwefel (als 48/49proc. Kies) verarbeitet wurden, stieg nachher die Verarbeitung auf über 38 hk, das bedeutet 0,56 cbm auf 1 k Schwefel. Ob diese überaus starke Leistung mit normalem Salpeterverbrauch und guter Ausbeute durchführbar ist, muss allerdings noch abgewartet werden. Vom 5. bis 18. Januar war der Verbrauch an 36°iger Salpetersäure pro 100 50°ige Schwefelsäure 0,75 und die Ausbeute wurde im Mittel dreier Messungen zu 478 pro 100 verbrannten = 462 pro 100 Schwefel ermittelt. Die Temperatur in den Kammern betrug i. M. 90, 65, 38°.

Gebläse im Schwefelsäurebetriebe. Nach O. Mühlhäuser (Z. angew. 1902, 672) bewährt sich in amerikanischen Schwefelsäurefabriken die Verbindung eines Gebläses mit dem Gloverthurm. Der vielfach angewandte Falding'sche Ventilator besteht aus einem gusseisernen, inwendig mit Weichblei überzogenen Gehäuse, in welchem die Flügelwelle untergebracht ist. Welle und Flügel bestehen aus einer Hartbleilegirung, welche der Wirkung der Röstgase vollkommen widersteht. Der Ventilator ist so gross gebaut, dass man damit Kammerräume von 100 000 bis 700 000 Cubikfuss zu speisen vermag.

Bleikammerprocess. Auf die Hypothese von F. Riedel (Z. angew. 1902, 462 u. 858) und die Entgegnungen von G. Lunge

(das. S. 146 und 581) und E. Haagn (das. S. 583) sei verwiesen.

Zur Analyse des Schwefelkieses macht G. Lunge (Z. angew. 1902, 73) Bemerkungen.

Verfahren zum Mahlen und Sichten von Schwefel und anderen leicht entzündbaren Stoffen im continuirlichen Betriebe von A. Walter (D. R. P. Nr. 136 547) ist dadurch gekennzeichnet, dass man durch den Arbeitsraum continuirlich einen die Luft in demselben verdrängenden Strom eines inerten Gases oder Gasgemisches mit einem solchen Drucke hindurchleitet, dass das Eindringen der Aussenluft in den Arbeitsraum verhindert wird, zum Zweck, eine Funkenbildung und damit eine Entzündung der Stoffe zu verhüten.

Die Darstellung von Sulfurylchlorid geschieht nach A. Wohl und A. Ruff (D. R. P. Nr. 129 862) durch Erhitzen von Chlorsulfonsäure in Gegenwart katalytischer Substanzen, insbesondere Quecksilber, Zinn, Antimon oder deren Salze bez. Halogenverbindungen. 300 k Chlorsulfonsäure werden mit 2 k Quecksilber oder 3 k Quecksilbersulfat versetzt und in einem mit Rückflusskühlung versehenen Kessel $1^1/_2$ bis 3 Stunden gekocht. Die Temperatur des Rückflusskühlers wird auf etwa 70° gehalten, und die durch diesen entweichenden Dämpfe werden durch ein besonderes Kühlsystem verdichtet und abgeführt. Es geht dabei in der angegebenen Zeit fast die berechnete Menge Sulfurylchlorid über und concentrirte Schwefelsäure bleibt zurück entsprechend der Gleichung:

$$2\,SO_3HCl = H_2SO_4 + SO_2Cl_2.$$

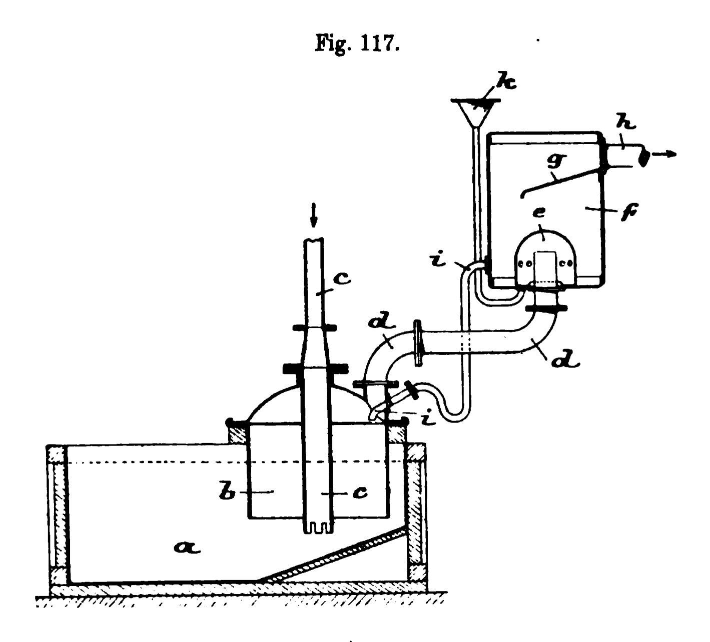
Quecksilbersatz scheidet sich aus der zurückbleibenden Schwefelsäure beim Erkalten in der Hauptmenge wieder ab und wird wieder benutzt; ebenso etwa unzersetzte Chlorsulfonsäure, die abdestillirt wird.

## Ammoniak.

Sättigungsapparat zur Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium. Nach A. Feldmann (D. R. P. Nr. 134 976) wird bei diesen Absorptionsapparaten eine zweite geschlossene, mit Säure versehene Vorlage angeordnet, aus der die vorgelegte Säure bei Zunahme des Volumens durch ein Ueberlaufrohr, welches unter die Glocke des ersten Sättigungskastens mündet, überfliesst. Die Ammoniak enthaltenden Gase gelangen durch das Zuführungsrohr *c* (Fig. 117) unter der Glocke *b* in den Sättigungskasten *a*, wobei der grösste Theil des Ammoniaks von der Säure absorbirt wird. Die nicht absorbirten Gase verlassen die Glocke durch das Rohr *d* und gelangen unter die Glocke *e* der Vorlage *f* und werden durch die dort befindliche frische Säure ihres letzten Ammoniakgehaltes beraubt. Die ammoniakfreien Gase gelangen an der Prellplatte *g* vorbei aus der geschlossenen Vorlage durch das Abführungs-

rohr *h* nach aussen. Durch das Ueberlaufrohr *i* wird ein gleichmässiges Niveau der in der Vorlage *f* vorhandenen Säure hergestellt. Hat diese Säure einen bestimmten Sättigungsgrad erreicht, so wird durch das

Fig. 117.




Trichterrohr *k* neue Säure in die Vorlage gebracht, wodurch gleichzeitig ein Theil der verbrauchten Säure durch das Ueberlaufrohr *i* in den ersten Sättigungskasten gelangt. Auf diese Weise wird vermieden, dass in der Vorlage *f* ein Auskrystallisiren von Ammoniaksalzen stattfindet. Es hat diese Einrichtung auch noch den Vorzug, dass die aus der Vorlage *f* austretende, noch ziemlich concentrirte Säure nicht an einem beliebigen Punkte des Sättigungskastens *a* eintritt, sondern gerade unter der Glocke *b* dieses Sättigungskastens. Auf die Weise befindet sich unter der Glocke *b* oberhalb der gebildeten Salzlauge eine Schicht wenig abgesättigter Säure, und die nicht von dem Säurebade gebundenen Ammoniakmengen werden zum Theil noch hier zurückgehalten, der Rest aber in der Vorlage vollkommen gebunden.

Ammoniak aus Seeschlick. Nach Knublauch (D. R. P. Nr. 137 453) hat sich bei Gewinnung von Ammoniak aus Seeschlick durch Erhitzen desselben in trockenem oder feuchtem Zustande gezeigt, dass bei Anwendung von Koksöfen oder Retortenöfen die Innehaltung der für die höchste Ammoniakausbeute nothwendigen Bedingungen ohne Weiteres nicht durchzuführen ist, da ein grosser Theil der Stickstoffsubstanz in werthlose Producte anstatt in Ammoniak übergeführt wird. Hieran trägt namentlich das so leicht eintretende Ueberhitzen Schuld.

Durch Dampfeinblasen kann man die Ausbeute allerdings erhöhen, aber die dann zu verwendenden Schweelöfen leisten sehr bedeutend weniger. Dazu kommt noch, dass der erhaltene Destillationsrückstand, mag er mit oder ohne Dampf in Koks- oder Retortenöfen bei hoher Temperatur oder in Schweelöfen bei niedriger Temperatur gewonnen sein, eine so pulverige lose Beschaffenheit und einen so hohen Aschengehalt besitzt, der sogar bei gutem Schlick 70 Proc. Asche beträgt, dass eine Verwerthung des darin noch enthaltenden Kohlenstoffes ausgeschlossen erscheint. Bei Verwendung von Schweelöfen unter Dampfzusatz wird es zudem bei der entsprechend niedrigen Temperatur sehr leicht vorkommen, dass die Gasausbeute zur Heizung der Oefen nicht genügt und somit ein combinirtes Heizverfahren anzuwenden ist. Diese Uebelstände sollen dadurch vermieden werden, dass man nicht den Seeschlick für sich allein, sondern mit Kohle gemischt der Destillation unterwirft. Als Zusätze sind namentlich Steinkohle und Braunkohle geeignet, welche bei der Destillation viel Gas entwickeln, und es sind mit besonderem Vortheil auch die minderwerthigen Bestandtheile der Kohle zu verwenden wie Feinkohle, Steinkohlen- und Braunkohlengrus, Abfälle von der Brikettfabrikation, Schlamm von der Kohlenwäsche und dergleichen mehr.

Zur Trennung der Amine unter sich und vom Ammoniak aus aminhaltigen Ammoniakwässern werden nach P. Keppich (D. R. P. Nr. 125 573) die ausgetriebenen Amine und das Ammoniak durch eine Reihe von Absorptionsgefässen hindurchgeleitet, in welchen der Reihe nach die den jeweils vorhandenen Mengen der verschiedenen einzelnen Basen entsprechenden Säureäquivalente enthalten sind, so dass sich die Basen je nach dem Grade ihrer Basicität von einander scheiden. Zur Durchführung des Verfahrens ist es vortheilhaft, die Zusammensetzung des zu behandelnden Ammoniakwassers zu kennen, damit der Bedarf an Säure für die Neutralisation einer jeden einzelnen Base berechnet werden könne. Die so berechnete Säure für die verschieden starken Basen wird in eine Reihe von hinter einander angeordneten Absorptionsgefässen untergebracht und der Apparat mit dem aminhaltigen Ammoniakwasser an das erstere Gefäss angeschlossen. Durch die Erwärmung des Ammoniakwassers werden nun die Amine und das Ammoniak ausgetrieben. Enthält das Wasser ausser Aminen und Ammoniak im freien Zustande auch Salze dieser Basen, so wird zur Gewinnung dieser Basen das Ammoniakwasser mit Kalkmilch versetzt, um die Basen abzuscheiden. Die Basen werden durch ein System von zweckmässig heizbaren Absorptionsgefässen hindurchgeleitet, in welchen der Reihe nach die den jeweils vorhandenen Mengen der verschiedenen einzelnen Basen entsprechenden Säuremengen enthalten sind, so dass sich die Basen je nach dem Grade ihrer Basicität von einander scheiden. — Durch Vergrösserung der Zahl der Absorptionsgefässe und Vertheilen der für jede der Basen vorher bestimmten Säuremengen auf dieselben kann die Trennung so weit getrieben werden, dass die mittleren Gefässe

thatsächlich nur jeweils eine einzige Base enthalten, während die Gefässe an dem Uebergange zwischen je zwei Basen von verschiedener Stärke diese in mehr oder minder grosser Reinheit enthalten, die im Bedarfsfalle besonders gesondert werden können.

Zur Gewinnung von Ammoniak unterwirft A. Frank (D. R. P. Nr. 134 289) Cyanamidsalze bei höherer Temperatur der Einwirkung von Wasserdampf bez. Wasser ev. unter Druck. Bei den Cyanamidsalzen, besonders bei der Calciumcyanamidverbindung (CaNCN), tritt bei der Einwirkung von Wasser bez. Wasserdampf im Wesentlichen folgender Reactionsverlauf ein:

$$CaCN_2 + 3\,H_2O = CaCO_3 + 2\,NH_3.$$

Dementsprechend kann man Ammoniak gewinnen, indem man Cyanamidsalze der Einwirkung von Wasserdampf bez. von Wasser bei höherer Temperatur u. U. unter Druck unterwirft. Man hat nur nöthig, das betreffende Cyanamidsalz in geeigneten geschlossenen Apparaten, z. B. Retorten, Röhren u. s. w., bei höherer Temperatur der Einwirkung von Wasserdampf, welches auch noch andere Gase oder Dämpfe, z. B. Kohlensäure, enthalten kann, zu unterwerfen. Hierbei geht der Stickstoff des Cyanamidsalzes (z. B. des Calciumcyanamids) in Ammoniak über, welcher mittels geeigneter Kühl- und Absorptionsvorrichtungen direct in einem Zersetzungsgefäss aufgefangen werden kann. Das Ammoniak kann hierbei als solches oder z. B. bei Anwendung von mit anderen flüchtigen oder gasförmigen Substanzen (wie z. B. Kohlensäure) gemischtem Wasserdampf in gebundener Form (bei diesem Beispiel als Ammoniumcarbonat oder Carbamid) erhalten werden. Das gasförmig gewonnene Ammoniak kann comprimirt oder nach bekanntem Verfahren in Ammoniaklösungen, Ammoniaksalze oder Ammoniumverbindungen übergeführt werden. — Man kann so indirect den Luftstickstoff in Ammoniak überführen, weil man hierfür Cyanamidsalze mit Vortheil zu benutzen in der Lage ist, welche z. B. nach dem im Pat. 108 971 (J. 1900, II, 30) beschriebenen Verfahren erhältlich sind. Derartiges technisches Cyanamidsalz liefert hierbei seinen gesammten Stickstoffgehalt in Form von Ammoniak.

## Kaliumverbindungen.

Die Entwickelung des Kalisalzbergbaues bespricht A. Frank (Z. angew. 1902, 265). Am 4. December 1851 wurde auf dem Kokturhof der uralten Stassfurter Saline der „van der Heydt"-Schacht abgesteckt und angehauen und damit die Eröffnung des Salzbergbaues in Preussen begonnen. Indem auf diese, sowie auf die von H. Precht (Verh. Gewerbfl. Sitzb. 1902, 244) gemachten geschichtlichen Angaben verwiesen werden muss, seien hier nur folgende statistische Angaben gemacht.

### Statistik des deutschen Kalibergbaues.

Förderung in t:

| Jahr | Steinsalz | Carnallit | Kieserit | Sylvinit | Kainit, Hartsalz, Schoenit | Boracit |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1857 | 12 798 | | | | | |
| 1860 | 31 868 | | | | | |
| 1861 | 40 315 | 2 293 | | | | |
| 1865 | 45 027 | 87 671 | 75 | | 1 314 | 8 |
| 1870 | 52 018 | 268 226 | 71 | | 20 301 | 16 |
| 1875 | 77 705 | 498 737 | 5 | | 24 124 | 12 |
| 1880 | 118 171 | 528 212 | 893 | | 139 491 | 107 |
| 1885 | 212 082 | 644 710 | 11 970 | | 272 369 | 142 |
| 1888 | 191 595 | 849 602 | 10 754 | 2 220 | 375 574 | 169 |
| 1890 | 302 205 | 838 526 | 6 951 | 31 917 | 401 871 | 165 |
| 1891 | 365 910 | 818 862 | 5 816 | 32 661 | 512 494 | 180 |
| 1892 | 292 984 | 736 751 | 5 782 | 32 669 | 585 775 | 166 |
| 1893 | 264 411 | 794 660 | 4 807 | 49 140 | 689 994 | 187 |
| 1894 | 281 247 | 851 338 | 3 865 | 63 495 | 729 301 | 169 |
| 1895 | 259 424 | 782 944 | 3 012 | 76 097 | 669 532 | 145 |
| 1896 | 277 884 | 856 223 | 2 841 | 90 389 | 833 025 | 195 |
| 1897 | 288 085 | 851 272 | 2 619 | 84 105 | 1 012 186 | 184 |
| 1898 | 291 591 | 990 998 | 2 444 | 94 270 | 1 120 616 | 252 |
| 1899 | 310 377 | 1 317 947 | 2 066 | 100 653 | 1 063 195 | 155 |
| 1900 | 320 000 | 1 697 803 | 2 047 | 147 791 | 1 189 394 | 223 |

### Benutzung der geförderten Kalisalze (in t):

| Jahr | Carnallit und Kieserit | | | Kainit und Sylvinit einschl. Hartsalz und Schoenit | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Für Landwirthschaft | | Fabrikmässige Darstellung concentr. Salze | Für Landwirthschaft | | Fabrikmässige Darstellung concentr. Salze |
| | Deutschland | Export | | Deutschland | Export | |
| 1880 | 4 137 | | 524 968 | 23 769 | 103 749 | 11 973 |
| 1885 | 18 988 | | 637 691 | 50 870 | 143 518 | 77 981 |
| 1890 | 34 574 | 373 | 810 530 | 178 031 | 126 984 | 128 772 |
| 1891 | 38 893 | 551 | 785 234 | 240 001 | 173 508 | 131 646 |
| 1892 | 45 367 | 1253 | 695 913 | 366 661 | 131 912 | 119 871 |
| 1893 | 59 464 | 3483 | 732 233 | 428 891 | 184 358 | 125 884 |
| 1894 | 60 893 | 4117 | 790 193 | 466 208 | 200 240 | 126 348 |
| 1895 | 50 528 | 3836 | 731 582 | 436 922 | 190 732 | 117 975 |
| 1896 | 56 541 | 3964 | 798 559 | 557 527 | 245 060 | 120 828 |
| 1897 | 58 544 | 5157 | 790 190 | 668 340 | 295 765 | 132 185 |
| 1898 | 60 793 | 7189 | 925 461 | 722 115 | 334 111 | 158 660 |
| 1899 | 58 677 | 4611 | 1 256 730 | 717 637 | 314 869 | 131 342 |
| 1900 | 55 489 | 2869 | 1 641 493 | 724 624 | 375 007 | 237 554 |

**Fabrikation concentrirter Salze (in t):**

| Jahr | Chlor-kalium | Schwefel-saures Kali | Schwefelsaure Kali-magnesia | | Kieserit in Blöcken | Concentr. Kalidünger mit 38 Proc. Kali |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Krystallisirt | Calcinirt | | |
| 1885 | 104 500 | 4 000 | 450 | 9 000 | 18 500 | 8 400 |
| 1890 | 134 760 | 13 839 | 907 | 10 830 | 32 005 | 17 620 |
| 1891 | 143 487 | 18 981 | 1053 | 11 400 | 28 559 | 16 045 |
| 1892 | 121 028 | 15 466 | 708 | 11 842 | 23 855 | 16 895 |
| 1893 | 132 528 | 16 361 | 739 | 12 643 | 24 386 | 17 344 |
| 1894 | 147 936 | 15 242 | 1780 | 12 718 | 26 440 | 19 727 |
| 1895 | 145 027 | 13 403 | 898 | 8 249 | 25 115 | 19 724 |
| 1896 | 155 805 | 13 889 | 1051 | 4 622 | 24 987 | 19 253 |
| 1897 | 158 863 | 15 403 | 922 | 7 415 | 25 669 | 23 042 |
| 1898 | 174 379 | 17 781 | 914 | 10 535 | 19 934 | 24 284 |
| 1899 | 180 672 | 24 656 | 579 | 8 459 | 28 216 | 70 916 |
| 1900 | 206 471 | 34 255 | 932 | 12 150 | 28 508 | 129 863 |

**Es wurden verbraucht**

**1. Chlorkalium:**

| | 1885 dz à 80 Proc. | 1890 dz à 80 Proc. | 1895 dz à 80 Proc. | 1900 dz à 80 Proc. |
|---|---|---|---|---|
| **a) Im Inlande.** | | | | |
| Zur Darstellung von Potasche und Aetzkali . . | 227 628 | 165 500 | 247 596 | 445 969 |
| „ „ „ Salpeter . . | 233 032 | 203 500 | 180 222 | 160 782 |
| „ „ „ Alaun . . | 22 310 | — | — | — |
| „ „ „ chromsaurem Kali . . . | — | 3 000 | 9 036 | 11 673 |
| „ „ „ chlorsaurem Kali . . . | — | 8 000 | 12 203 | 6 276 |
| „ „ „ verschiedenen Erzeugnissen | — | 12 000 | 26 903 | 57 345 |
| Zu landwirthschaftlichen Zwecken | 10 125 | 14 126 | 13 390 | 4 280 |
| Zusammen | 493 095 | 406 126 | 489 950 | 686 325 |
| **b) Im Auslande:** | | | | |
| Zur Darstellung von Potasche . . | 215 800 | 12 650 | 13 007 | 6 266 |
| „ „ „ Salpeter . . | — | 227 200 | 209 010 | 241 244 |
| „ „ „ chromsaurem Kali . . . | 75 100 | 95 200 | 36 920 | 41 477 |
| „ „ „ chlorsaurem Kali . . . | — | 72 000 | 76 440 | 130 089 |
| „ „ „ Alaun . . . | 49 410 | 37 000 | 11 821 | 2 444 |
| „ „ „ verschiedenen Erzeugnissen | — | 5 850 | 16 228 | 49 659 |
| Zu landwirthschaftlichen Zwecken | 214 409 | 409 500 | 449 841 | 720 494 |
| Zusammen | 554 719 | 859 400 | 863 267 | 1 191 673 |

**2. Schwefelsaures Kali:**

| | 1890 dz à 90 Proc. | 1895 dz à 90 Proc. | 1900 dz à 90 Proc. |
|---|---|---|---|
| **a) Im Inlande.** | | | |
| Zur Darstellung von Potasche | 32 271 | 15 838 | 10 850 |
| „ „ „ Alaun | | 1 081 | 3 220 |
| „ „ „ verschiedenen Erzeugnissen | | 1 198 | 10 424 |
| Zu landwirthschaftlichen Zwecken | | 1 553 | 1 589 |
| Zusammen | 32 271 | 19 670 | 26 083 |
| **b) Im Auslande.** | | | |
| Zur Darstellung von Potasche | 97 200 | 1 832 | 328 |
| „ „ „ chromsaurem Kali | | 7 226 | 1 242 |
| „ „ „ Alaun | | 16 392 | 12 840 |
| „ „ „ verschiedenen Erzeugnissen | | 2 329 | 10 247 |
| Zu landwirthschaftlichen Zwecken | | 86 538 | 261 810 |
| Zusammen | 97 200 | 114 362 | 286 467 |

Verarbeitung von Carnallit. L. Tietjens (D. R. P. Nr. 129 864) will den Kaliverlust im Schlamm vermeiden oder auf ein geringes Maass vermindern. Die Untersuchung des Löseprocesses hat ergeben, dass man die Ausscheidungen von Kaliummagnesiumsulfat vermeiden kann, wenn man beim Lösen des Rohcarnallits die Lauge nicht, wie es allgemein geschieht, zum Sieden erhitzt, sondern wenn man durch Temperaturbeobachtung den Löseprocess bei 105° oder bei noch niedrigerer Temperatur unterbricht. Bei dieser Temperatur erfolgt aus Carnallitlösungen von normalem Chlormagnesiumgehalt eine Ausscheidung von wasserfreiem Kaliummagnesiumsulfat nicht. Für die fabrikatorische Ausführung des vorliegenden Verfahrens ist es zweckmässig, die Temperatur unter 105° zu halten, damit man sicher geht, dass die angegebene Maximaltemperatur von 105° nicht überschritten wird. Zweckentsprechend ist es, die Temperatur beim Lösen je nach dem Gehalt der Löselauge an Magnesiumsulfat zu verändern und bei hohem Gehalte an Magnesiumsulfat mit der Temperatur bis auf 65° herunter zu gehen. — Bei folgenden Beispielen der Ausführung des vorliegenden Verfahrens wurde eine Löselauge verwendet, welche neben Chlormagnesium, Chlornatrium und Chlorkalium 5 Proc. Magnesiumsulfat enthielt. In dieser Lauge wurden bei verschiedenen Temperaturen wechselnde Mengen von Carnallit aufgelöst. Die Menge des Carnallits war so bemessen, dass in 1000 Th. Lauge für je 10° Temperaturerhöhung 50 Th. Carnallit zum Lösen verwendet wurden. Die Löselauge hatte eine Anfangstemperatur von 20°. Bei 80° (entsprechend einer Temperaturerhöhung von 60°) wurden in 1000 Th. Lauge 300 Th. Carnallit gelöst, und man erhielt

dabei durch Filtration der trüben Lösung 14 Th. Schlamm (wasserfrei gewogen) mit 5,4 Proc. Kali. Dieser Versuch ergab, dass der Kaliverlust im Schlamm etwa 2,5 bis 3 Proc. von dem im Rohsalze vorhandenen Kali beträgt. Nach dem alten Löseverfahren wurden in 1000 Th. derselben Löselauge 475 Th. Carnallit bei 115° (entsprechend einer Temperaturerhöhung von 95°) gelöst. Dabei wurden 45 Th. Schlamm mit 10,7 Proc. Kali erhalten, so dass etwa 10 Proc. von dem im Rohsalze vorhandenen Kali in den Schlamm übergeführt wurden. — Andere Beispiele des Auflösens von Carnallit bei Temperaturen von 70°, 90° und 95° ergaben ähnliche Resultate. Aus den Versuchen geht hervor, dass man nach vorliegendem Verfahren mit einer Löselauge, die 3 bis 5 Proc. Magnesiumsulfat enthält, den Carnallit vortheilhaft bei 85 bis 105° lösen kann, dass man aber mit einer Löselauge, die mehr als 5 Proc. Magnesiumsulfat enthält, am besten unter 85° löst. Aus einer grösseren Anzahl von Versuchen wurde ermittelt, dass der Kaliverlust im Schlamm nach dem alten Löseverfahren etwa 3- bis 4mal höher ist, als nach dem vorliegenden Verfahren.

Auslösung des Sylvins aus Hartsalz. Mach D. Morck (D. R. P. Nr. 128 999) lässt sich die Bildung des schlammigen Löserückstandes nur dann verhindern, wenn man das Rohmaterial nicht fein mahlt, sondern in grobkörnigem Zustande zum Lösen verwendet. Um dabei aber das schwierigere Lösen des Sylvins aufzuheben, wird das sylvinhaltige Rohsalz mittels der sonst gebräuchlichen Löselauge in geschlossenen Gefässen unter Dampfdruck behandelt, damit eine höhere Temperatur und dadurch eine grössere Löslichkeit des Chlorkaliums erreicht wird. Die Löslichkeit des Chlorkaliums in Wasser nimmt mit steigender Temperatur zu. Sie beträgt in einem Gemisch von Chlorkalium und Chlornatrium, das etwa 28 Proc. Chlorkalium enthält:

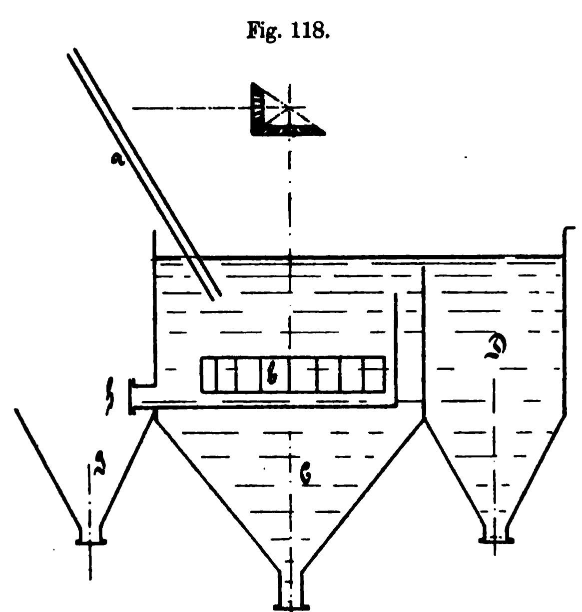
| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| bei 20° | etwa | 10 | Proc. | Chlorkalium, |
| „ 60° | „ | 16 | „ | „ |
| „ 100° | „ | 22 | „ | „ |
| „ 140° | „ | 28 | „ | „ |

Es ergibt sich somit, dass die Löslichkeit des Chlorkaliums auch über die Siedetemperatur der Salzlösung zunimmt und dass man daher das Lösen des Sylvins in geschlossenen Gefässen unter Dampfdruck vornimmt. Eine Temperaturerhöhung der Löselauge um 12° über dem Siedepunkt, entsprechend einem Ueberdrucke von $^1/_2$ Atm. hat bereits einen erheblichen Einfluss auf die grössere Löslichkeit des Sylvins. Noch vortheilhafter ist es jedoch, bei einem Ueberdrucke von 1 Atm. zu arbeiten, um eine Temperaturerhöhung von etwa 20° über der Siedetemperatur zu erzielen. — Bei der Verarbeitung von Rohsalz mit etwa 20 Proc. Chlorkalium verwendet man auf 100 Th. Salz etwa 160 Th. Lauge, wenn man bei gewöhnlichem Drucke löst. Erhöht man aber die Temperatur um 20° durch Verwendung eines Ueberdruckes von etwa 1 Atm., so kann man mit 130 Th. Löselauge den gleichen Zweck erreichen, was für den Fabrikbetrieb von Vortheil ist. Die Lösegefässe

müssen mit rotirendem Siebe oder mit Rührvorrichtung versehen werden, welch letztere sowohl liegend als auch stehend angeordnet werden kann. Aus den Lösegefässen muss man die concentrirte Chlorkaliumlösung unter Druck austreten lassen, um eine Trennung derselben vom unlöslichen Rückstande zu bewirken, bevor das Chlorkalium auskrystallisirt.

Zur Abscheidung des Sylvins aus dem natürlich vorkommenden Gemenge von Sylvin, Steinsalz und Kieserit (dem sog. Hartsalze) und aus einem Gemenge von Sylvin und Steinsalz (dem sog. Sylvinit) lässt Speyerer & Cp. (D. R. P. Nr. 132474) feingemahlenes Hartsalz bez. Sylvinit in Salzlösungen aufrühren oder aufwirbeln und die suspendirten Theilchen in verschiedenen Gefässen oder Abtheilungen nach den verschiedenen spec. Gew. sich abscheiden. Zur Ausführung des Verfahrens zerkleinert man die Salze etwa so fein, wie sie gewöhnlich als Düngesalze für die Landwirthschaft verkauft werden und siebt sie in verschiedene Korngrössen. Die Salzgemische von Sylvin, Steinsalz und Kieserit (Hartsalze genannt) werden am besten durch zwei Siebe gesiebt, die etwa 100 und 200 Maschen auf 1 qc haben. Das feinste Mahlproduct wird alsdann durch eine besondere Siebvorrichtung (am besten durch Windseparation) von dem feinsten Mehl befreit. Man bekommt dadurch drei Mahlproducte, die jedes für sich verarbeitet werden. Die gemahlenen und genügend separirten Salze werden in Salzlösungen aufgewirbelt (suspendirt). Man benutzt eine gesättigte Lösung, aus denselben Salzen hergestellt, welche man zu trennen beabsichtigt. Das Aufwirbeln der Salzgemische in den Salzlösungen kann mittels verschiedener mechanischer Vorrichtungen ausgeführt werden. Fig. 118 stellt einen Apparat dar, in welchem mittels Rührwerk das Salz aufgewirbelt wird. Das Salzgemisch wird durch das Rohr *a* dem Apparat zugeführt und in dem kreisrunden Rührwerke *b* aufgerührt. Die schwereren Salztheile, die nur wenig aufgewirbelt werden,

Fig. 118.



bleiben im Rührwerke, während die leichteren über den unteren Rand in die Abtheilung *C* und die leichtesten Theile über den oberen Rand in die Abtheilung *D* gespült werden. Im Rührwerke *b* bleibt das kaliarme Product zurück und wird nach beendeter Operation durch die Oeffnung *h* in den Trichter *g* gerührt, während in der Abtheilung *C* das Product mit einem mittleren Kaligehalte und in der Abtheilung *D* das kalireichste Product sich abscheidet. — Bei der Trennung des Sylvins von Steinsalz und Kieserit erzielt man ohne Schwierigkeit Producte, die den doppelten Chlorkaliumgehalt zeigen, als die angewendeten Rohmaterialien. Aus einem Salzgemenge mit 22 Proc. Chlorkalium gewinnt man durch einmaliges Aufrühren den leichteren Antheil mit einem Chlorkaliumgehalte von 40 Proc., während der schwerere Antheil etwa 13 Proc. Chlorkalium enthält. Durch Wiederholung der Operation kann man die Trennung vervollständigen. Die chlorkaliumreicheren Antheile werden auf Nutschen von der anhängenden Lauge befreit und getrocknet und sind dann zum Versandt fertig, während aus den chlorkaliumärmeren Producten der Rest des Chlorkaliums auf chemischem Wege durch Lösen und Krystallisiren gewonnen wird.

Potascheherstellung nach dem Magnesiaverfahren nach Deutsche Solvay-Werke (D. R. P. Nr. 135 329). Bei der Darstellung des Kaliumcarbonats nach dem bekannten Magnesiaverfahren bereitet die Zersetzung des als Zwischenproduct auftretenden Kaliummagnesiumcarbonats insofern Schwierigkeiten, als es nicht möglich ist, neben der Herstellung einer reinen und möglichst concentrirten Potaschelauge gleichzeitig ein vollkommen reactionsfähiges Magnesiumcarbonat wiederzugewinnen. — Behandelt man das Doppelsalz ohne vorheriges Glühen mit erwärmtem oder siedendem Wasser, so erhält man, je nach der Temperatur, einerseits eine mehr oder weniger verdünnte, mit Magnesiumcarbonat verunreinigte Lösung von Kaliumbicarbonat, andererseits ein Magnesiumcarbonat, welches ebenfalls der angewendeten Temperatur entsprechend einen geringeren oder grösseren Gehalt an basischen und wasserärmeren Verbindungen hat, nur zum Theil reactionsfähig ist und daher für die Doppelsalzdarstellung mit Vortheil nicht verwendet werden kann. — Die Darstellung einer mit Kaliumbicarbonat gesättigten Lösung ist deshalb nicht möglich, weil schon ein verhältnissmässig geringer Gehalt der Lösung an Bicarbonat die weitere Zersetzung des Doppelsalzes verhindert. Erklärlich wird dieses Verhalten dadurch, dass sich umgekehrt aus Kaliumbicarbonat und wasserhaltigem Magnesiumcarbonat Kaliummagnesiumcarbonat bildet. Die Möglichkeit der Rückbildung des Doppelsalzes kann nur durch Austreiben der Bicarbonatkohlensäure beseitigt werden oder dadurch, dass man eine Zersetzungstemperatur anwendet, welche genügt, um den bei Weitem grössten Theil des Magnesiumcarbonats zu entwässern und reactionsunfähig zu machen. Im letzteren Falle wird aber das Magnesiumcarbonat so voluminös und schleimig, dass seine Trennung von der Lauge äusserst schwierig ist. Ausserdem muss dann das Magnesiumcarbonat durch Glühen und nach-

heriges Carbonisiren der erhaltenen Aetzmagnesia regenerirt werden. Der gleiche Uebelstand, d. h. die Entstehung eines nicht reactionsfähigen Magnesiumcarbonats, tritt auch bei der Zersetzung unter Druck ein. — Es wurde nun gefunden, dass dieses nach der Formel $MgCO_3 . HKCO_3$, $4 H_2O$ zusammengesetzte Doppelsalz leicht und glatt in die Einzelsalze zerfällt, wenn man ihm durch eine Base die Hälfte der an das Kalium gebundenen Kohlensäure, also die Bicarbonatsäure entzieht. Da es sich um die Wiedernutzbarmachung des erhaltenen Magnesiumcarbonats handelt, so kann bei dieser Zersetzung nur die Magnesia in Betracht kommen. Führt man nun aber die Operation in gewöhnlicher Weise durch Zusammenrühren der Substanzen in Wasser oder Laugen aus, so erhält man stets einen bestimmten Gehalt an basischem Magnesiumcarbonat und beim Erwärmen auf höhere Temperaturen auch noch neutrales Magnesiumcarbonat mit weniger als 3 Mol. Wasser. — Es wurde nun ferner gefunden, dass man die Bildung dieser Salze in wirksamer Weise dadurch verhindern kann, dass man die Temperatur des Reactionsgemisches während der Zersetzung durch künstliche Kühlung unterhalb einer bestimmten Grenze hält. Die Maximaltemperataur, welche nicht überschritten werden darf, beträgt etwa 20°. Bei Innehaltung dieser Arbeitsbedingung vollzieht sich die Umsetzung nach der Gleichung:

$$2 (MgCO_3 . HKCO_3, 4 H_2O) + MgO + H_2O =$$
$$2 (MgCO_3 . 3 H_2O) + MgCO_3 . 4 H_2O + K_2CO_3.$$

Die Aetzmagnesia, wenn man solche anwendet, wirkt in dem Maasse, als sie sich hydratisirt, auf das in Lösung gegangene Doppelsalz bez. auf das Kaliumbicarbonat ein, und es entstehen einfache Carbonate. — Zur Vermeidung der Bildung basischer Carbonate muss dafür gesorgt werden, dass in keinem Stadium des Zersetzungsprocesses ein Ueberschuss von reactionsfähiger, d. h. bereits hydratisirter Magnesia in dem Reactionsgemisch vorhanden ist, dieses vielmehr einen Ueberschuss von Kaliumbicarbonat in Lösung enthält. Da nun das Kaliummagnesiumcarbonat ein in Wasser schwer lösliches Salz ist und jeweils nur ein geringer Theil dieses Salzes in die Einzelsalze zerlegt wird, so kann der geschilderte Zersetzungsprocess auch nur allmählich vor sich gehen. Es können erst frische Mengen des Doppelsalzes in Lösung gehen bez. zersetzt werden, nachdem entsprechende Mengen des Kaliumcarbonats durch Magnesia zersetzt worden sind. Würde nun zu irgend einer Zeit mehr wirksame Magnesia vorhanden sein, als dem in Lösung befindlichen Bicarbonat entspricht, so würden die Bedingungen für die Bildung basischen Carbonats vorhanden sein: der Magnesiaüberschuss würde sich mit dem bereits gebildeten Magnesiumcarbonat verbinden. Es muss daher eine zu schnelle Einwirkung der Magnesia verhütet werden. Die Kühlung wirkt nun aber der allzu stürmischen Hydratisirung der Magnesia und damit indirect auch der Bildung basischer Carbonate entgegen. Es wird nun so verfahren, dass zu dem in Wasser oder verdünnten Kaliumcarbonatlaugen (Waschlaugen von einer vorhergehenden Operation) suspendirten Doppelsalze unter Umrühren eine der oben angegebenen

Zersetzungsgleichung entsprechende Menge Aetzmagnesia hinzugefügt und dann unter gleichzeitigem Kühlen die Rührvorrichtung so lange arbeiten gelassen wird, bis die Zersetzung beendet ist. — Zu Beginn der Operation, wenn verhältnissmässig grosse Mengen leicht reagirender Magnesia vorhanden sind, ist die Gefahr der Bildung basischer und wasserärmerer Salze am grössten, und es muss daher am intensivsten gekühlt werden. Gegen das Ende der Operation dagegen, wenn nur noch die schwer hydratisirbaren Antheile der Aetzmagnesia übrig sind, kann man die Temperatur des Reactionsgemisches etwas ansteigen lassen. — Es wird so verfahren, dass zu Anfang eine Temperatur von nicht über 10° innegehalten und diese zum Schluss etwa auf 20° ansteigen gelassen wird. Unter diesen Umständen geht die Hydratisation der wasserfreien Aetzmagnesia so langsam vor sich, dass in keinem Stadium des Processes ein Ueberschuss von Magnesiumhydrat vorhanden ist. Je nach der schwereren oder leichteren Hydratisirbarkeit der zur Verwendung gelangenden Magnesia muss allerdings auch die Temperaturregelung eine andere sein. — Will man dagegen die Hydratisation nicht in der Masse selber vornehmen, sondern fertig hydratisirte Magnesia anwenden, so muss man diese dem Fortschreiten der Reaction entsprechend dem Reactionsgemisch successive zuführen. Nach vollständiger Zersetzung kann man zum Zweck des besseren Abfiltrirens der Potaschelösung und des Auswaschens des Magnesiumcarbonats unbedenklich eine Temperatur bis zu 30° anwenden. Bei der Temperatur über 20° geht dann allerdings das vorhandene vierfach gewässerte Carbonat durch Wasserabspaltung in das dreifach gewässerte über. Der Krystallwassergehalt des erhaltenen Magnesiumcarbonats schwankt je nach der bei der Zersetzung erreichten Maximaltemperatur. Man erhält aber bei der beschriebenen Arbeitsmethode in allen Fällen ein vollkommen reactionsfähiges, für den Doppelsalzprocess wieder verwendbares Product. (Vgl. J. 1901, 443.)

Beseitigung der bei Verarbeitung von Kalisalzen entstehenden Abfalllaugen. Nach M. Nahnsen (D. R. P. Nr. 132175) werden zur Ausfüllung von Hohlräumen im Salzgebirge (J. 1901, 443) auch solche bei der Verarbeitung von Mineralien (Kalisalzen) entstehenden Abfalllaugen verwendet, welche von vornherein für die die Wände des jeweilig auszufüllenden Hohlraumes bildende Salzart nicht gesättigt sind. Dieses wird dadurch ermöglicht, dass diese Laugen vor der Einführung in einen solchen Hohlraum durch vorherige Zusätze der gerade in Betracht kommenden Salzart für diese gesättigt werden. (Vgl. Z. angew. 1902, 74.)

Löslichkeit von Kaliumhydroxyd in Wasser. Nach P. Ferchland (Z. anorg. 1902, 130) hat die bei 15° gesättigte Lösung von Kaliumhydroxyd die Dichte 1,5355 (Wasser bei 4° = 1) und die Concentration 51,7 Proc. 100 Th. Kaliumhydroxyd erfordern bei 15° zur Lösung 93,4 Th. Wasser, und 100 Th. Wasser lösen 107 Th. Kaliumhydroxyd.

## Chlornatrium und Salinenwesen.

Zur Herstellung sooldichter Siedesalztrockenflächen und Soolbehälter aller Art werden nach J. Zabel (D. R. P. Nr. 132 915) alle mit Soole und Salz in Berührung kommende Flächen der Soolbehälter, Salztrockenvorrichtungen u. s. w. aus beliebigem Material mit einem mehr oder weniger starken Ueberzug aus Magnesiumoxychlorid, dem sog. Sorel-Cement, versehen, welcher die betreffenden Betriebsvorrichtungen vor Angriff schützt, ohne das Salz selbst in Bezug auf Farbe, Geschmack und Geruch zu beeinflussen. Für die Salztrocknung auf Holzflächen in geheiztem Raum reicht ein dünner Ueberzug zur dauerhaften Isolirung des Hordenmaterials schon aus. Zur Verwendbarkeit des Ueberzuges bei den durch Abhitze beheizten Salztrockenpfannen ist es jedoch erforderlich, die eiserne Oberfläche mit einer haltbaren mineralischen Decke zu versehen oder die Eisenplatten durch mineralische Platten zu ersetzen und auf dieser mineralischen Unterlage einen Ueberzug aus Magnesiumoxychlorid herzustellen. Als mineralische Decke würde sich der gut aufgebrannte Salzschlamm eignen.

Verfahren zur Gewinnung von nicht hygroskopischem Kochsalz in reinem, körnigen Zustande durch Verdampfen des unreinen Salzes und darauf folgende Condensation der erhaltenen Salzdämpfe nach G. Forester (D. R. P. Nr. 134 233) ist dadurch gekennzeichnet, dass das unreine Salz in einem geschlossenen Behälter unter Druck verdampft wird und die Dämpfe in eine zweite, beträchtlich kältere Kammer geblasen werden, in welcher eine Expansion und dadurch eine rasche Abkühlung sowie Condensation der Dämpfe eintritt (?).

Salzgewinnung und Besteuerung im deutschen Zollgebiet während des Rechnungsjahres 1901 (1. April 1901 bis 31. März 1902).

Im Rechnungsjahre 1901 wurden im ganzen Zollgebiet

| | producirt | abgesetzt |
|---|---|---|
| Steinsalz aller Art . . . | 732 878 t | 713 980 t |
| Siedesalz . . . . . . . | 570 416 | 555 420 |
| Viehsalzlecksteine . . . | 10 | 24 |
| Pfannensteine . . . . . | 5 245 | 3 152 |
| andere Salzabfälle . . . | 13 322 | 13 112 |
| Soole . . . . . . . . . | — | — |
| zusammen | 1 321 871 t | 1 285 688 t |
| dagegen 1900 | 1 271 243 t | 1 225 832 t. |

Von den im Rechnungsjahre 1901 abgesetzten 1 285 688 t wurden

| | |
|---|---|
| auf den Salzwerken und Salinen versteuert . . . . . . . | 212 078 t |
| steuerfrei abgelassen, denaturirt . . . . . . . . . . . | 205 876 |
| steuerfrei abgelassen, undenaturirt . . . . . . . . . . | 44 324 |
| mit Begleitschein nach dem deutschen Zollgebiet versendet . . | 530 183 |
| mit Begleitschein nach dem Zollauslande versendet . . . . . | 293 227 |

Das gegen Entrichtung der Abgaben oder abgabenfrei abgelassene Speisesalz stellte sich im Rechnungsjahre 1901 auf 436 333 t, 1900 434 260 t. Die

Menge des zu anderen als zu Speisezwecken abgabenfrei in den Verbrauch übergegangenen Salzes betrug im Rechnungsjahre 1901: 604 157 t, 1900: 565 517 t.

Ausgeführt wurden aus dem deutschen Zollgebiet

| | 1901 t | 1900 t | 1899 t | 1898 t |
|---|---|---|---|---|
| zusammen | 297 219 | 229 936 | 243 322 | 226 352 |
| darunter: | | | | |
| nach den deutschen Zollausschlüssen | 6 600 | 6 494 | 5 022 | 8 222 |
| Belgien | 42 084 | 37 256 | 30 070 | 29 375 |
| Dänemark | 14 429 | 16 327 | 15 403 | 15 131 |
| Grossbritannien | 4 261 | 5 602 | 6 115 | 5 550 |
| den Niederlanden | 42 513 | 35 170 | 39 989 | 33 867 |
| Norwegen und Schweden | 33 685 | 30 689 | 26 304 | 23 556 |
| Oesterreich-Ungarn | 33 976 | 27 862 | 26 030 | 31 158 |
| Russland | 14 186 | 12 048 | 10 929 | 11 239 |
| der Schweiz | 1 952 | 1 441 | 981 | 1 500 |
| Afrika | 4 508 | 4 901 | 5 984 | 4 624 |
| Britisch-Indien | 84 734 | 42 303 | 64 226 | 51 464 |
| Japan | 3 657 | 5 | 2 846 | 885 |
| Amerika | 6 547 | 4 115 | 2 573 | 1 886 |
| Australien | 3 535 | 4 977 | 5 316 | 5 342 |
| den übrigen Ländern | 492 | 746 | 634 | 2 053 |

Die Einfuhr von ausländischem Salz stellte sich in den letzten Jahren wie folgt:

| | 1901 t | 1900 t | 1899 t | 1898 t |
|---|---|---|---|---|
| Es wurden im Ganzen eingeführt | 24 417 | 22 013 | 22 088 | 21 994 |
| darunter aus: | | | | |
| Grossbritannien | 19 395 | 18 257 | 18 151 | 18 295 |
| den Niederlanden | 1 925 | 1 756 | 1 527 | 1 514 |
| Portugal | 1 984 | 1 364 | 1 840 | 1 571 |

Der Salzverbrauch im deutschen Zollgebiete, welcher durch Hinzurechnung der vom Ausland bezogenen Salzmengen zu den von den einheimischen Salinen und Salzwerken im Inlande abgesetzten Quantitäten gefunden wird, betrug im Rechnungsjahre

| | 1901 t | 1900 t | 1899 t | 1898 t |
|---|---|---|---|---|
| von Speisesalz: | | | | |
| einheimischem | 414 765 | 414 957 | 417 382 | 403 831 |
| fremdem | 21 568 | 19 303 | 18 019 | 18 707 |
| zusammen an Speisesalz | 436 333 | 434 260 | 436 401 | 422 538 |
| an anderem Salz: | | | | |
| einheimischem | 601 308 | 562 807 | 558 129 | 534 919 |
| fremdem | 2 849 | 2 710 | 3 069 | 3 287 |
| zusammen an anderem Salz | 604 157 | 565 517 | 561 198 | 538 206 |
| Gesammtverbrauch | 1 040 490 | 999 777 | 997 599 | 960 744 |

Auf den Kopf der Bevölkerung berechnet sich im Rechnungsjahre 1901 der Verbrauch an Speisesalz auf 7,6 k, an anderem Salz auf 10,6 k, im Gesammtverbrauch auf 18,2 k. Zu anderen als Speisezwecken wurden in den letzten vier Rechnungsjahren verwendet:

| | 1901<br>t | 1900<br>t | 1899<br>t | 1898<br>t |
|---|---|---|---|---|
| 1. Zur Viehfütterung . . . . . . . . | 101 695 | 109 949 | 119 163 | 113 076 |
| 2. Zur Düngung . . . . . . . . . . | 3 795 | 3 441 | 3 492 | 3 399 |
| 3. In Soda- und Glaubersalzfabriken . . | 279 063 | 254 433 | 241 423 | 234 773 |
| 4. In chemischen und Farbenfabriken . . | 107 862 | 102 553 | 105 736 | 94 903 |
| 5. Zur Seifen- und Kerzenfabrikation . . | 10 793 | 10 532 | 10 024 | 9 405 |
| 6. In der Lederindustrie . . . . . . . | 40 221 | 37 827 | 35 169 | 33 451 |
| 7. In der Metallwaarenindustrie . . . . | 36 170 | 21 899 | 23 592 | 32 376 |
| 8. In der Glas- und Thonwaarenindustrie . | 2 638 | 2 443 | 2 336 | 2 146 |
| 9. Sonstige Verwendung in der Technik . | 21 920 | 22 440 | 20 263 | 14 677 |
| Zusammen | 604 157 | 565 517 | 561 198 | 538 206 |

Die Einnahmen an Salzzoll und Salzsteuer stellten sich im Rechnungsjahre 1901 folgendermaassen:

| | |
|---|---|
| Bruttoeinnahmen an Salzzoll . . . . | 2 371 778 Mk. |
| „ „ Salzsteuer . . . | 49 662 359 „ |
| Salzzoll und Salzsteuer zusammen | 52 034 135 Mk. |
| ab: Ausfuhrvergütung . . . . . . . . | 22 757 „ |
| Nettoeinnahme . . . . . . . . . . | 52 011 378 Mk. |
| Dagegen im Rechnungsjahre 1900 . . . | 51 851 853 Mk. |

Stein- und Seesalzproduction europäischer und aussereuropäischer Staaten und Ländergebiete ausser Deutschland:

| Staaten und Gebiete | Productionsjahr | Production<br>t |
|---|---|---|
| Vereinigte Staaten . . . . . . . . . . . . . | 1900 | 2 634 000 |
| Russland . . . . . . . . . . . . . . . . | 1900 | 1 951 000 |
| Grossbritannien und Irland . . . . . . . . . | 1900 | 1 891 000 |
| Japan . . . . . . . . . . . . . . . . . | 1897 | 1 712 000 |
| Frankreich . . . . . . . . . . . . . . . | 1900 | 1 089 000 |
| Indien und britische Besitzungen in Asien . . . . | 1900 | 1 072 000 |
| Spanien . . . . . . . . . . . . . . . . | 1900 | 450 000 |
| Italien . . . . . . . . . . . . . . . . . | 1900 | 367 000 |
| Oesterreich . . . . . . . . . . . . . . . | 1899 | 325 000 |
| Ungarn . . . . . . . . . . . . . . . . | 1900 | 189 000 |
| Canada . . . . . . . . . . . . . . . . | 1899 | 52 000 |
| Australien . . . . . . . . . . . . . . . | 1899 | 35 000 |
| Griechenland . . . . . . . . . . . . . . | 1900 | 22 400 |
| Algerien . . . . . . . . . . . . . . . . | 1900 | 18 300 |
| Kapland und englische Besitzungen in Afrika . . . | 1899 | 12 000 |
| Französische Colonien und Schutzgebiete . . . . | 1900 | 9 160 |
| Zusammen (rund) | | 13 346 000 |

(Nach „Statistique de l'Industrie minérale en France et en Algérie pour l'année 1900". Appendice.) X.

## Soda, Natron.

Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien auf elektrolytischem Wege von A. Brochet und G. Ranson (D. R. P. Nr. 133 186) ist dadurch gekennzeichnet, dass als Kathodenflüssigkeit eine wässerige Alkalichloridlösung und als Anodenflüssigkeit eine wenigstens 130 g Alkalisulfid im Liter enthaltende Alkalichlorid-

lösung zur Verwendung gelangt. In den Anodenraum einer durch eine poröse Scheidewand getrennten Zelle bringt man eine wässerige Lösung, welche im Liter 100 g Natriumchlorid und 300 g Natriumsulfid enthält, und in den Kathodenraum eine Lösung von 200 g Natriumchlorid im Liter. Als unlösliche Anode dient Kohle, Platin, Blei u. s. w. Als Kathode kann beispielsweise Eisen Verwendung finden. Beträgt die Stromstärke etwa 5 Amp. auf 1 qc Anodenfläche, so ist die Spannung bei einer Temperatur von 40 bis 50° und guten Scheidewänden nur ungefähr 1,5 Volt. Beim Stromdurchgange findet keine Oxydation statt. Der an der Anode ausgeschiedene Schwefel löst sich im Ueberschuss des Natriumsulfids und bildet Polysulfide, in der Hauptsache $Na_2S_5$. Weder Thiosulfat noch Sulfat bilden sich, noch ist ein Schwefelniederschlag auf der Anode zu beobachten, die Anode bleibt gut leitend und, wenn aus Metall, völlig blank. Erst wenn im Verlauf der Elektrolyse die Concentration der Natriumsulfidlösung (unter 130 bis 150 g im Liter Natriumsulfidhydrat) sinkt, macht sich ein regelrechter Niederschlag von Schwefel bemerkbar und gleichzeitig beginnt eine reichliche Oxydation an der Anode, zunächst unter Bildung von Thiosulfat. Dieser Zeitpunkt kann leicht daran erkannt werden, dass bei allmählich abnehmender Stromintensität das Voltmeter zu steigen beginnt. Um nun die Elektrolyse unter normalen Verhältnissen fortsetzen zu können, muss man bei eintretender Verarmung an Sulfid die Flüssigkeit mit Sulfid wieder anreichern, doch thut man gut, im rationellen Betriebe ihre Concentration nie unter 200 g im Liter sinken zu lassen. Vortheilhaft ist ein Circulirenlassen der Anoden- und Kathodenflüssigkeit.

Herstellung von Natriumsulfat und Salzsäure. Nach K. Oehler (D. R. P. Nr. 136 998) entwickelt ein inniges Gemisch äquivalenter Mengen von feinstgemahlenem Kochsalz und Bisulfat schon bei Erwärmung auf 400° ohne mechanische Bearbeitung seine gesammte Salzsäure in Gasform unter Hinterlassung eines Glaubersalzes von tadelloser chemischer und physikalischer Beschaffenheit. Es findet ein eigentliches Schmelzen der Salzmasse nicht statt, weil jedes kleinste Theilchen Bisulfat, in Begriff zu schmelzen, auch schon von einem unmittelbar benachbarten Kochsalztheilchen zu neutralem Sulfat umgewandelt wird. Die Masse haftet deshalb auch nicht an den Wandungen des Gefässes, sondern sintert zu einem mürben, porösen Sulfat zusammen. Der entwickelte Chlorwasserstoff ist frei von Schwefelsäure, weil die zu seiner Austreibung angewendete Temperatur so niedrig und gleichmässig ist. Er lässt sich mit Leichtigkeit durch Wasser zu einer reinen Salzsäure von höchster Concentration auflösen. — Für die praktische Ausführung der Salzsäurefabrikation nach dem vorliegenden Verfahren ergeben sich folgende Arbeitsmethoden: 1. Die Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure in der Sulfatpfanne oder einem anderen geeigneten Apparate wird beibehalten, das restirende Salzgemisch aber, anstatt es in einem Muffelofen fertig zu brennen, wird ausserhalb des Ofens abkühlen gelassen, fein gemahlen u. s. w., wie beschrieben. — 2. Die zur Zersetzung be-

stimmte Schwefelsäure wird mit so viel Sulfat erwärmt, dass das resultirende Product, im Wesentlichen Natriumbisulfat, bei möglichst grossem Schwefelsäuregehalt sich doch noch gut pulvern lässt, und bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich auf Kochsalz einwirkt. Dieses Product wird in fein gepulvertem Zustande mit gleichfalls fein gepulvertem Kochsalz innig gemischt und weiter behandelt, wie beschrieben. — 3. Am vortheilhaftesten eignet sich das Verfahren, wie von selbst erhellt, zur Verwerthung des u. A. bei der Salpetersäurefabrikation als Abfallproduct entstehenden technischen Bisulfates, welches gewöhnlich aus etwa 78 bis 90 Th. Natriumbisulfat und 10 bis 22 Th. Natriumsulfat besteht und dessen Verarbeitung auf neutrales Sulfat nach bisherigem Verfahren ganz besondere Schwierigkeiten bot.

Concentriren von Alkalilaugen. Nach Kaufmann & Cp. (D. R. P. Nr. 129871) kann mittels directen Kesseldampfes in einem gewöhnlichen Rührapparat mit dicht anliegendem Rührer ohne Kohlenheizung mit Dampf von 5 bis 6 Atm. Spannung, Schmelze von kaustischen Laugen hergestellt werden, die 85 Proc. NaOH, nur noch 15 Proc. Wasser enthält und beim Auslaufen sofort erstarrt, und die ohne Handarbeit in die üblichen Trommeln abgelassen werden kann, während bis jetzt mittels Dampf nur Laugen von etwa 41 Proc. NaOH und 59 Proc. Wasser hergestellt werden konnten. Fabriken, die z. B. Aetzalkalien hauptsächlich an Seifenfabriken, an Mercerisiranstalten liefern, werden in ihren Betrieben Schmelzkessel nicht mehr nöthig haben. — Es soll nun Lauge in gusseisernen Gefässen, die mittels Dampfmantels oder durch Gas heizbar sind, unter Vacuum eingedampft und in dünner Schicht von 10 bis 15 mm Höhe über die Heizflächen durch einen sich dicht an die Wandungen anschmiegenden Rührer getrieben werden, dessen Umfangsgeschwindigkeit so bemessen ist, dass die Centrifugalkraft der in Rotation befindlichen Lauge dem Vacuum entgegen so gross ist, dass die dicke Lauge ununterbrochen austreten kann. Dadurch, dass das Verdampfen der Lauge bei dünner Flüssigkeitsschicht im luftverdünnten Raum vorgenommen wird, kann der Siedepunkt auf die Hälfte und mehr herabgemindert werden, wodurch die Anwendung von Kesseldampf als Heizmittel ermöglicht wird, so dass der Kohlenverbrauch zur Concentration einer gewissen Laugenmenge auf etwa $^1/_4$ zurückgeht.

Verfahren zur Reinigung des mittels der bei Gährprocessen entwickelten Kohlensäure gefällten Natriumbicarbonats von R. Kusserow (D. R. P. Nr. 136999) ist dadurch gekennzeichnet, dass das ausgeschiedene Bicarbonat von der Flüssigkeit getrennt und in verschlossenen Gefässen mit einer bei 40° gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat bei 40° unter gleichzeitigem Einpressen von Kohlensäure unter Druck behandelt wird.

Zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten wird nach A. Frank (D. R. P. Nr. 129861) als Kathodenflüssigkeit möglichst neutrale Bisulfitlösung und als Anodenflüssigkeit die Lösung eines Alkalis oder eines derartigen Salzes verwendet, welches

bei der Elektrolyse ein basisches Jon zur Kathode wandern lässt. Es wird als Kathodenflüssigkeit eine Bisulfitlauge von 33,7 g $SO_2$ im Liter und als Anodenflüssigkeit eine Kochsalzlauge von 1,042 spec. Gew. verwendet. Die Kathodenoberfläche besteht aus Platin, und es werden auf 1 qd Kathodenoberfläche 0,144 Amp. verwendet. Die Spannung ist etwa 2,3 Volt. Die Stromausbeute bei dieser Art der Ausführung des Verfahrens beträgt 89,3 Proc. — Bei dieser Durchführung der Elektrolyse wird im Anodenraum Chlor gewonnen, wodurch die technische Herstellung vom ökonomischen Standpunkte aus gefördert und erleichtert wird.

Die ununterbrochene Elektrolyse von Chlornatrium oder anderen Salzen, bei deren Elektrolyse sich Gase entwickeln, geschieht nach W. Gintl (Amer. P. Nr. 690 141 u. 690 365), indem man in dem Elektrolyten eine langsame und gleichmässige Strömung von der Anode zur Kathode unterhält, wobei man die frische Lösung nahe über der Anode ein- und über sie hinwegfliessen lässt. Der Ausfluss der verbrauchten Lösung erfolgt oben von der Kathodenseite. Der Stand der Flüssigkeit ist höher als die Anode. Indem man den Flüssigkeitsstrom in der Nähe der Anode zusammendrängt und ihn zwingt, sich innig mit dem aufsteigenden Gasstrom zu mischen, verhindert man sein zu schnelles Niederfliessen und eine zu rasche Ausbreitung des Elektrolyten in den unteren Theil der Zelle. — Zur Ausführung des Verfahrens dient ein Apparat, der über der Anode eine als Gassammler dienende Glocke hat. Hieran findet sich die Neuerung, dass die Anode, welche durch die Glocke gebildete Kammer wagrecht in zwei Theile theilt, wodurch der Raum, durch den die Flüssigkeit von oberhalb nach unterhalb der Anode durchtreten kann, stark eingeengt, deren Strom somit wesentlich verlangsamt wird. Die Flüssigkeit tritt oberhalb der Anode ein und breitet sich dann über die Anodenfläche gleichmässig aus, so dass sie trotz jener Einengung ihren Weg in Ruhe verfolgen kann. (Vgl. J. 1900, 377.)

Elektrolyse von Kochsalzlösung. Nach E. Walker (Eng. Min. 73, 471) und H. Borns (Z. Elektr. 1902, 214) hat die Electrolytic Alkali Co. in Middlewich (Cheshire) eine Sodafabrik nach Hargreaves und Bird[1]) erbaut. In 56 Zellen erhält man wöchentlich 82 t krystallisirte Soda und 55 t Chlorkalk; die erste Krystallisation liefert eine gute Soda von 98 Proc., und der Chlorkalk enthält 39 Proc. actives Chlor. Ein zweiter Satz von 56 Zellen wird nach Vollendung der Maschinenanlage noch 1902 in Betrieb gesetzt werden können. Middlewich liegt im südlichen Theile von Cheshire. Die Fabrik pumpt ihre Soole von 1,2 spec. Gew. mit Hilfe eines Druckluftrohres von 75 mm Weite. Die Soole ist klar, aber nicht ganz rein.

---

1) Vgl. F. Fischer: Lehrbuch der chemischen Technologie, S. 140 (Leipzig 1903); vgl. auch F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, Bd. 1, S. 537 (Leipzig 1900).

Es wurde befürchtet, dass die Abscheidung von Kalk, Magnesia und Eisen die Diaphragmen verstopfte. Hargreaves stellte indessen fest, dass die abgeschiedenen Hydrate schwache Punkte des Diaphragmas verstärken und keinen schädlichen Einfluss ausüben. Die Diaphragmen werden jetzt gegen 70 Tage benutzt (Sonntag ist kein Ruhetag) und haben 135 Tage ausgehalten. Da man gleich bei der ersten Krystallisation eine gute Soda gewinnt, würden die Verunreinigungen also nicht weiter in Frage kommen. Die Zellen sind in Reihen von je 14 angeordnet; die Zellen sind aus Gusseisen aufgebaut. Die inneren Maasse der Anodenkammer sind 3 m Länge, 0,6 m Tiefe und 380 mm Weite; die äusserste Weite der Zelle ist 750 mm. Die Zellen sind der Länge nach in eine mittlere Anodenkammer und zwei seitliche Kathodenkammern abgetheilt. Die meisten Röhren und die elektrischen Verbindungen sind über den Zellen angebracht. Die fünf Anodenstangen einer Kammer sind aufgehängt und ruhen unten nur leicht auf dem Boden. Sie bilden quadratische Blöcke, die auf beiden Seiten, den Längsseiten der Zelle entsprechend, mit flachen Stücken Retortenkohle besetzt sind. Die Kohle wird möglichst so benutzt, wie sie aus der Retorte kommt; die Platten haben daher eine Dicke von etwa 25 mm, Länge und Breite wechseln sehr; auf eine Anodenseite kommen 5 bis 8 Anodenplatten. Die erwähnte Anodenstange enthält einen in Cement eingebetteten Kupferstab; mit dem Kupfer werden die Kohlen durch Bolzen verbunden, die wieder durch Oel, Cement und Blei geschützt sind. Die Anoden halten so lange aus wie die Diaphragmen und können wieder benutzt werden, während ein ausgedientes Diaphragma nutzlos ist. — Die Diaphragmen bilden die langen Seitenwände der Anodenkammer. Sie bestehen aus einer Asbestmasse und sehen wie eine Pappe von etwa 3 mm Dicke aus. Der Druck der Flüssigkeit presst das Diaphragma gegen die von dem Diaphragma getrennte Kathode, eine starke Kupfermatte aus Draht von 2 mm. Die Matte lehnt sich auf der äusseren Seite gegen wagrechte Kupferrippen, die in dem Zellrahmen befestigt und zur Hälfte in Cement eingebettet sind, so dass eine enge Kathodenkammer entsteht. Die Rippen sind etwas nach unten geneigt und an ihrer Innenkante, mit der sie gegen die Kupferelektrode ruhen, ausgeschweift. In die Kathodenkammer werden Dampf aus besonderen Kesseln und Kohlensäure aus Kalkofen eingeblasen, um das Natron abzuspülen und in Carbonat überzuführen. Die Rippen, welche nach unten zu mehr gedrängt sind, erleichtern das Abspülen. — Die Soole tritt in jede Kammer durch ein in Pech getränktes Steingutrohr ein, welches bis auf den Boden der Zelle reicht und fliesst oben an dem anderen Ende der Zelle ab. Die Temperatur in der Zelle steigt durch die Speisung der Kathodenkammer mit Dampf auf 85°. Die hohe Temperatur erniedrigt den elektrolytischen Widerstand des Bades. Die Zellen sind abgeschlossen; von Chlorgeruch ist in dem Zellraum nicht das Geringste zu verspüren. Die elektrischen Verbindungen der Zellen bestehen aus gebogenem Kupferband. Die 14 Zellen einer Reihe sind

hinter einander geschaltet und empfangen Ströme von 60 Volt und 2100 Amp.; da gewöhnlich eine Zelle der Reihe ausgeschaltet ist, so kommen auf die Zelle etwa 4,5 Volt. Die sich in beiden Kathodenkammern ansammelnde Sodalauge strömt in einen Sammelbrunnen am Ende der Reihe und wird in Vacuumapparate gesaugt, aus denen sie in die Krystallisirpfannen abgezogen wird. Die Kathodenlauge enthält 150 g $Na_2CO_3$ im Liter. Zwei Drittel des Kochsalzes der Soole werden verwerthet; die Nutzleistung soll über 97 Proc. steigen. Die Soda wird in Centrifugalapparaten abgeschleudert; weitere Verarbeitung der Mutterlauge lohnt sich nicht. — Das Chlor wird durch Flügelpumpen aus Steingut von March & Söhne in Charlottenburg, die sich vorzüglich bewähren, unter sehr geringem Ueberdruck den Chlorkammern zugeführt. Diese ruhen auf eisernen Säulen und bilden zur Zeit sechs Kammern von etwa 30 × 10 m, 1,8 m hoch, mit sehr stumpfen Satteldächern. Die Chlorleitung aus kurzen Enden von Steingutröhren steigt nach den Kammern zu leicht an und umgibt die Kammern in einem doppelten Röhrensystem. Das Chlor strömt aus einer Kammer in die andere[1]).

Elektrolytische Herstellung von Aetznatron und Chlorkalk. J. Rhodin (Elektrochem. 1902, 4) beschreibt sein Verfahren mit Quecksilberkathode (J. 1899, 306); bei 4 V. Spannung sollen 85 Proc. der theoretischen Ausbeute erzielt werden. — Nach weiteren Mittheilungen desselben, welche Pietrusky (Chem. Zft. 1902, 595) bespricht, hat die aus glasirtem Steingut hergestellte elektrolytische Zelle die Form einer umgestülpten runden Schachtel, aus welcher eine Anzahl triangulärer Segmente ausgeschnitten sind. Zwischen den oberen Rändern der Zwischenräume werden die Anoden eingesetzt. Sie bestehen in Blöcken von graphitisch gemachter Kohle, in welche graphitische Kohlenstangen mittels Gewinden eingeschraubt sind und die beliebig weit nach unten eingestellt werden können. Sind die Anoden eingefügt, so wird die Decke der Zelle durch einen besonderen Cement fest verschlossen. Vermittels eines gleichfalls aus glasirtem Steingut hergestellten Rohres ist die Zelle in einer gusseisernen runden flachen Wanne aufgehängt. Der Durchmesser der Zelle beträgt etwa 0,9 m, derjenige der Wanne 1,5 m, so dass also der ringförmige Zwischenraum zwischen beiden einen Durchmesser von 0,3 m hat. Das Rohr, an welchem die Zelle aufgehängt ist, und damit auch die Zelle selbst lassen sich in rotirende Bewegung setzen. Die Kohleanoden sind unmittelbar unter dem Lager, in welchem das Rohr rotirt, mit einem Metallring verbunden, welcher seinerseits mit dem positiven Pol eines Dynamos in Verbindung steht, während die die Zelle umschliessende gusseiserne

1) Die Electro Chemical Co. in St. Helens (Verfahren von Richardson und Holland) wurde nach wiederholten Unterbrechungen geschlossen. Es bleiben in England also nur zwei elektrolytische Alkaliwerke: die Anlage der United Alkali Co. in Weston Point bei Runcorn (Verfahren von Castner-Kellner) und die Electrolytic Alkali Co. in Middlewich. Unmittelbare elektrolytische Bleichanlagen gibt es in England nicht.

Wanne an den negativen Pol des Dynamos angeschlossen ist. Der Boden der Wanne wird mit einer Schicht Quecksilber, der Kathode, angefüllt, hoch genug, um den unteren Rand der Zelle zu bedecken und auf diese Weise den äusseren ringförmigen Raum von dem Zellraum vollständig abzuschliessen. Der Zellraum wird hierauf mit Salzlösung, der äussere Wannenraum mit Wasser aufgefüllt. — Sobald der Strom angedreht und die Zelle in rotirende Bewegung gesetzt ist, entweicht das bei der Zersetzung der Salzlösung frei werdende Chlor durch das Rohr, an welchem die Zelle aufgehängt ist. Das Natrium schlägt sich auf das Quecksilber nieder und verbindet sich mit demselben zu Amalgam. In Folge der rotirenden Bewegung der Zelle wird auch das Quecksilber in Bewegung gesetzt und durch die in dasselbe hineinreichenden Flantschen der Zelle nach dem Umfang der äusseren Wanne zu gedrängt. Beschleunigt wird diese Bewegung durch eine Anzahl an dem Boden der Wanne angebrachter Rippen. Auf diese Weise wird auch das mit dem Quecksilber amalgamirte Natrium fortwährend in den äusseren Raum geführt, steigt hier vermöge seiner geringeren Schwere an die Oberfläche der Quecksilberschicht und bildet bei der Berührung mit dem darüber befindlichen Wasser Natriumhydroxyd und Wasserstoff. Das so von Natrium befreite Quecksilber sinkt wieder zu Boden und wird vermöge der ihm mitgetheilten Bewegung nunmehr wieder dem Mittelpunkt der Wanne zugeführt, um binnen kurzer Zeit seine amalgamirende Thätigkeit in der Zelle fortzusetzen. — Um indessen auch das ganze Verfahren zu einem ununterbrochenen zu machen, ist es nothwendig, für eine stetige Zufuhr von Salzlösung und ein stetiges Abziehen der sich bildenden Aetznatronlösung zu sorgen. Letzteres geschieht dadurch, dass man in dem ringförmigen Wannenraum an der Oberfläche des Wassers ein Abzugsrohr anbringt und durch dasselbe die Aetznatronlösung, sobald sie eine gewünschte Stärke hat, ablaufen lässt, indem man gleichzeitig durch ein besonderes Speiserohr neues Wasser zuführt. Schwieriger gestaltet sich die beständige Zufuhr von starker Salzlösung. In Sault Ste. Marie ist diese Aufgabe in der Weise gelöst, dass man oberhalb des Spiegels des in der Zelle befindlichen Elektrolyten ein Gefäss angebracht hat, welches die zuströmende Salzlösung aufnimmt, und aus welchem eine Anzahl in den unteren Theil der Zelle herabreichende Rohre die Lösung der Zersetzungszone zuführen. Sobald der Elektrolyt schwächer wird, steigt er nach oben und fliesst durch ein unterhalb des eben erwähnten Gefässes angebrachtes Rohr ab. — Selbstverständlich darf das Material, aus welchem die Zelle, wie die äussere Wanne hergestellt sind, von Chlor und Aetznatron nicht angegriffen werden. Dieser Forderung ist in Sault Ste. Marie durch die Verwendung von glasirtem Steingut, beziehungsweise von Gusseisen genügt. Ferner sind die Grösse des Kraftverbrauches, sowie die Stromdichte sehr wesentlich, um die Betriebs- und Anlagekosten auf ein Minimum zu reduciren. In der Fabrik der Canadian Electro-Chemical Co. wird ein Strom von 800 bis 1000 Amp. pro Zelle gebraucht. Es ist dies, in Anbetracht des

geringen Durchmessers der Zelle, nur durch Benutzung des von der International Acheson Graphite Co. bezogenen graphitischen Elektroden, sowie durch die beständige Circulation des Elektrolyten, welche die Zersetzungszone stets mit starker Salzlösung versorgt, möglich. Ferner ist zu verhüten, dass sich die Schlussproducte wieder vereinigen oder dass secundäre Reactionen stattfinden. Würde das mit dem Quecksilber amalgamirte Natrium nicht alsbald aus der Zersetzungszone entfernt werden, so würde eine solche Wiedervereinigung und nachstehende secundäre Reactionen Platz greifen:

$$2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2$$
$$2\,NaOH + 2\,Cl = NaClO + NaCl + H_2O.$$

Die Verwendung eines erwärmten Elektrolyten würde die Bildung von Chlorat nach sich ziehen. — Man hat wiederholt gegen die Verwendung von Quecksilber-Kathoden für die Zerlegung von Salz eingewandt, dass der dabei nicht zu vermeidende Verlust von Quecksilber das Verfahren als nicht rationell erscheinen lasse. Dasselbe ist hier stets vollständig von der Flüssigkeit bedeckt, auch der Wasserstoff, welcher bei der Bildung des Aetznatrons abgegeben wird, wird nicht von der Oberfläche des Quecksilbers abgegeben, so dass auch hierbei kein Quecksilber in die Atmosphäre gelangen kann. In Bezug auf die Löslichkeit von Quecksilber in Aetznatronlösung ist festgestellt worden, dass auf eine Production von 275 hk Aetznatron erst 1 k Quecksilber kommt. Auch in dem Elektrolyten, welcher wegen seines Gehaltes an freiem Chlor stets Quecksilber mit sich führt, beträgt die Menge nur $^5/_{10000}$ seines Salzgehaltes. In dem zu Sault Ste. Marie angewendeten circulirenden System wird der Elektrolyt alle 4 bis 6 Wochen ganz erneuert; der in dieser Zeit verursachte Verlust stellt sich erfahrungsgemäss auf ungefähr 10 k Quecksilber und verdient also vom kaufmännischen Standpunkte keine Beachtung. — Die elektrische Kraft wird der Fabrik der Canadian Electro-Chemical Co. durch 3 Dynamos von je 220 Kilowatts Stärke geliefert, von denen jeder durch ein besonderes Wasserrad getrieben wird. Die elektrolytischen Anlagen bestehen in 120 Zellen der beschriebenen Art. — Sobald die Verhältnisse es erlauben, soll der Betrieb in der ganzen Fabrik aufgenommen werden, die Production soll sich dann auf 9 t Chlorkalk und 4,5 t Aetznatron des Tages belaufen und hinreichen, um die Nachfrage in Canada nach ersterem Artikel gänzlich und diejenige nach letzterem zu einem sehr erheblichen Theile zu decken.

Aetznatron und Chlorkalk durch Elektrolyse von Kochsalz der Castner Electrolytic Alkali-Cp.[1]) an den Niagarafällen[2]) besprach J. Richards (Elektr. Ind. Sept. 1902). Die Lauge

1) Castner: Amer. P. 1894 Nr. 528322; Mauran: Amer. P. Nr. 674927, 674930 bis 674934; vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, Bd. 1, S. 543 (Leipzig 1900).

2) Wenn auch schon seit 1861 die Niagarafälle zum Betrieb von Fabriken und Mühlen Verwendung fanden, so gab doch die Entwickelung der elektrochemischen Industrien erst den eigentlichen Antrieb zur Ausnutzung der Wasser-

circulirt in einem aus Schieferplatten hergestellten, durch zwei Längswandungen in drei Abtheilungen getheilten Kasten in den beiden äusseren Anodenräumen, während die mittlere Abtheilung, der Kathodenraum, mit Wasser gefüllt ist. Beim Eintritt in die Anodenabtheilungen setzt der Strom an Graphitelektroden das Chlor in Freiheit, beladet das den Boden des ganzen Kastens bedeckende Quecksilber mit Natrium, und wandert zu den Eisen-Kathoden, wo Wasserstoff sich entwickelt und Aetznatron gebildet wird. Die Aetznatronlösung wird im Anodenraum belassen, bis dieselbe sich bis ungefähr zu 25 Proc. mit Aetznatron angereichert hat, und wird dann in eisernen Pfannen eingedampft. Auf diese Weise werden in einer Anlage, welche 6000 Pf. hat, täglich 50 t Salz auf 36 t Aetznatron (97 bis 99proc.) und 90 t Chlorkalk mit 36 Proc. Cl) verarbeitet. — Die Castner-Co. und eine zweite Gesellschaft, welche in einer Anlage von 2000 Pf. nach dem „Acker-Verfahren" arbeitet, sollen zusammen nahezu die Hälfte des in ganz Amerika producirten Aetzatrons herstellen. (Vgl. Chem. Zft. 1902, 73.)

Elektrolytisches Alkaliverfahren nach Acker. Nach Townsend (El. World 39, 585) wendet Acker einen geschmolzenen Elektrolyten und Blei als Kathode an; die Blei-Natriumlegirung wird durch Einpressen von Wasserdampf zerlegt (J. 1901, 467).

## Chlor und Brom.

Elektrolytische Zersetzung von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilber-Kathode (vgl. S. 339). Nach E. Edser und M. Wildermann (D. R. P. Nr. 130 118) wird ein Behälter *a* (Fig. 119 bis 122) durch zwei Scheidewände *b b* in zwei Abtheilungen getheilt; diese beiden Scheidewände *b* bestehen aus vertical über einander angeordneten, längsgerichteten Trögen *c* von V-förmigem oder ähnlichem Querschnitt und aus elektrisch nicht leitendem Stoffe. Diese Tröge *c* werden innerhalb der Rahmen $b^2$ in Stellung gehalten, die aus seitlichen lothrechten Gliedern *d* und unteren Längsgliedern *e* bestehen; die Enden der Tröge *c* sind in diese Rahmentheile eingelassen. Die Verbindung der Rahmen $b^2$ erfolgt durch die seitlichen Wände *f* auf jeder Seite und eine Bodenplatte *g*, durch welche der Raum zwischen den Scheidewänden *b* zur Bildung einer mittleren Kammer oder Abtheilung vollkommen eingeschlossen wird. Platten *h* bewirken die Anschliessung der mittleren Abtheilung an den oberen Theil. Die Tröge *c*

---

kräfte. Am Ende 1902 wird die auf der amerikanischen Seite arbeitende Kraftanlage der „Niagara Falls Hydraulic Power and Mfg. Co." über 60 000 Pf. verfügen können, von denen 3/4, also 45 000 Pf., für elektrochemische Arbeit verbraucht werden. Der Preis für Pferdekraft im Jahr schwankt zwischen 34 Mk. für diejenigen Fabriken, die nur das Wasserrecht kaufen und eigene Maschinen aufstellen, und 84 bis 105 Mk. für die, welche den Arbeitsstrom beziehen. Auf der canadischen Seite wird die „Canadian-Niagara Falls Power Co.", die Inhaberin einer Concession für 250 000 Pf., im Juli 1903 beginnen Kraft zu liefern.

sind so gestaltet und über einander angeordnet, dass, wenn sie mit Quecksilber nahezu gefüllt sind, die Räume zwischen den Trögen gefüllt und abgeschlossen sind, so dass die Scheidewände *b* auf diese Weise die Ab-

Fig. 119. Fig. 121.

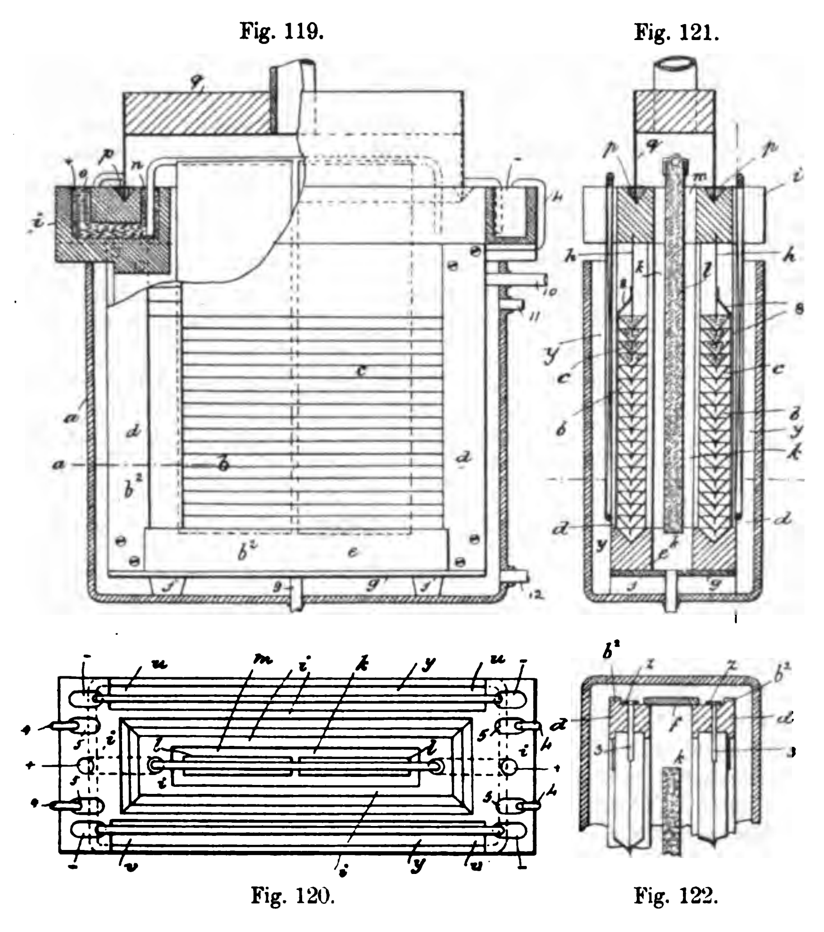


Fig. 120. Fig. 122.

theilungen oder Kammern, welche sie theilen, wirksam scheiden; es kann in Folge dessen kein Mischen der Flüssigkeiten, welche in den bezüglichen Abtheilungen enthalten sind, stattfinden. Die Rahmen $b^2$ sind mit einem Querrahmen *i* versehen, der auf unteren Füssen *j* getragen wird. Der Querrahmen *i* hat eine mittlere Oeffnung *m*, durch welche die Kohlenstangen oder -Platten *l* in die mittlere, innere Kammer *k* eingeführt werden. Die Kohlenplatten *l* werden auf Stangen aufgehängt, deren Enden nach unten in Tröge *n* reichen, die in den Querrahmen *i* gebildet und mit Quecksilber gefüllt sind. Die Drahtenden der Zuleitungen für den elektrischen Strom werden in die äusseren Löcher *o*

der Tröge *n* eingelegt, und mittels des Quecksilbers gelangt der Strom in die Zelle. Ein Kanal *p* wird in dem Querrahmen *i* um das Loch bez. die Oeffnung *m* herum gebildet, und in den Kanal wird Quecksilber eingebracht, das einen gasdichten Abschluss für eine Gassammelglocke *q* bildet, durch welche das Gas, welches in der inneren Abtheilung erzeugt wird, Ableitung findet. Die Quecksilberoberflächen werden durch eine Schicht Vaseline oder anderen Oeles vor der Einwirkung des Chlors geschützt. — Die Ausschnitte *u* und *v* in dem Querrahmen *i* gestatten den freien Abzug des in der äusseren Abtheilung *y* erzeugten Gases aus der Zelle. Ein Kupferband *x* ist in Aussparungen der seitlichen Rahmentheile *d* des Rahmens $b^2$ eingepasst und Kupfer- oder andere Metallstifte *3* werden quer eingesetzt oder eingetrieben, um das Band mit dem Rahmen zu verbinden und dazu zu dienen, die Tröge *c* zu tragen, sowie eine elektrische Verbindung des Bandes mit dem Quecksilber herzustellen, welches in den verschiedenen Trögen *c* der Reihe enthalten ist. Die Bänder oder Streifen *x* erhalten oben ein Hakenende *4*, welches in Tröge *5* greift, die in dem Querrahmen *i* ausgebildet und mit Quecksilber gefüllt sind. Diese Vorrichtung dient zur Ableitung des Stromes. — Die innere Abtheilung *k* ist mit einer Lösung von Alkalisalz, z. B. Chlornatrium nahezu gefüllt der Elektrolyse zu unterwerfen, während die äussere Abtheilung *y* mit einer starken Lösung von Aetzalkali nahezu gefüllt ist. Bei der Verbindung der Zelle mit einer Dynamomaschine oder anderen Elektricitätsquelle wird die Chlornatriumlösung in der inneren Abtheilung *k* elektrolysirt und das Natrium wird auf dem Quecksilber in den einzelnen Trögen *c* niedergeschlagen, während das Chlor freigesetzt wird, das nach oben in die Haube *q* tritt, um aus dieser für weitere Verwendung, z. B. zur Herstellung von Bleichpulver u. s. w. abgeleitet zu werden. Das so mit dem Quecksilber gebildete Natriumamalgam tritt an die freie Oberfläche des Quecksilbers [1]) in der äusseren Kammer *y* und hier wird das Natrium bei Berührung mit Wasser aufgelöst, so dass Natriumhydrat und Wasserstoff entwickelt wird.

Herstellung von Bleichlösungen durch Elektrolyse [2]). M. Haas und F. Oettel (D. R. P. Nr. 130 345) empfehlen für Apparate, bei welchen jede Kammer vom Vorrathsbehälter einzeln gespeist wird, das Anbringen von Flüssigkeitswiderständen in den Zu- und Ableitungen für jede Kammer. Das Fehlen der Widerstände beim Zu- und Ablauf würde die hier beabsichtigte Wirkung zum grossen Theil aufheben. Noch wesentlicher ist dieses bei denjenigen elektrolytischen Apparaten, bei

---

1) Nach Kershaw (Electrician 46, 388) ist das Verfahren der chemischen Fabrik Elektron in Griesheim und Bitterfeld, das man bisher als Diaphragmenprocess bezeichnete, ein Quecksilberverfahren. Es werden Kohlenanoden verwendet und ein Luftstrom dient zur Scheidung des Amalgams vom reinen Quecksilber, wenn es aus der Zelle kommt. Das Verfahren ist in Verwendung in Griesheim, Bitterfeld, Rheinfelden, Ludwigshafen, Westeregeln, Lamotte, Monthey, Slaviansk und Flix.

2) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, Bd. 1, S. 551 (Leipzig 1900).

welchen der Elektrolyt vom Vorrathsbehälter aus alle Kammern der Reihe nach durchfliesst. Bei diesen Apparaten kann durch Veränderungen des Zu- oder Ablaufrohres kein Einfluss auf die Nebenschlüsse ausgeübt werden. Hier müssen Flüssigkeitswiderstände zwischen die Kammern eingeschaltet werden, welche den Uebertritt des Elektrolyten von Kammer zu Kammer ermöglichen, dem Strom aber grossen Widerstand entgegensetzen. — Fig. 123 und 124 zeigen eine Ausführungsform des Apparates nach dem Pat. 114739 (J. 1900, 362) mit den neuen Flüssigkeitswiderständen. Sobald der Apparat nach Pat. 114 739 mit Salzlösung beschickt und der Strom eingeschaltet ist, wird sofort ein Theil des Stromes

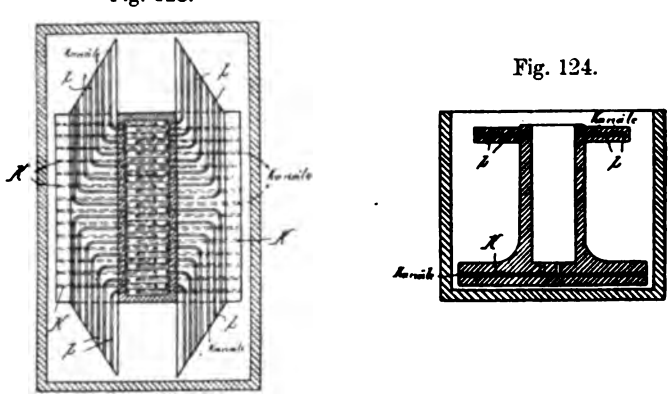


Fig. 123. Fig. 124.

seinen Weg durch die Saugöffnungen von Kammer zu Kammer, oder je nach Leitungsfähigkeit des Elektrolyten auch von Hauptelektrode zu Hauptelektrode nehmen, ohne die Zwischenelektroden zu berühren. Da Chlor oder Wasserstoff nur an den Elektroden entsteht, so ist ein Theil des aufgewendeten Stromes nutzlos verloren gegangen. Ebenso verhält es sich am Obertheil des gleichen Apparates. Der Elektrolyt wird durch den Wasserstoff über die Ränder der Elektroden gehoben und hierdurch werden unmittelbar Flüssigkeitsverbindungen zwischen den einzelnen Kammern und den Hauptelektroden hergestellt. Alle diese Flüssigkeitsverbindungen haben aber keinen hohen Widerstand, sie sind von geringer Länge und grossem Querschnitt, so dass ein grosser Theil des Stromes seinen Weg nicht durch die Elektroden nimmt. Nach vorliegendem Verfahren werden diese Verluste auf ein geringstes Maass herabgedrückt, wenn die Lauge aus einer Kammer in die andere bez. aus und nach dem Vorrathsbehälter nicht durch einfache Aussparungen oder Löcher in den Wandungen geführt wird, sondern gezwungen ist, den Weg durch lange, enge Röhren (Kanäle) aus nichtleitendem Stoff zu nehmen. Der Leitungswiderstand einer solchen Röhrenverbindung ist ein hohes Vielfaches vom Widerstand einer einzelnen Kammer, in Folge dessen der Stromverlust nur ganz gering.

Elektrolytische Gewinnung von Brom aus Endlaugen. Nach F. Mehns (D. R. P. Nr. 134 975) haben die zwischen je zwei Kohlenelektroden *i* (Fig. 125 bis 127) dicht eingesetzten Diaphragmen *h* unten, die Kohlenelektroden *i* oben Durchlässe *r* bez. *q* für den Elektrolyten und der frei werdende Wasserstoff, das ausgeschiedene Hydroxyd mitreissend, entweicht durch eine nach oben

Fig. 125.

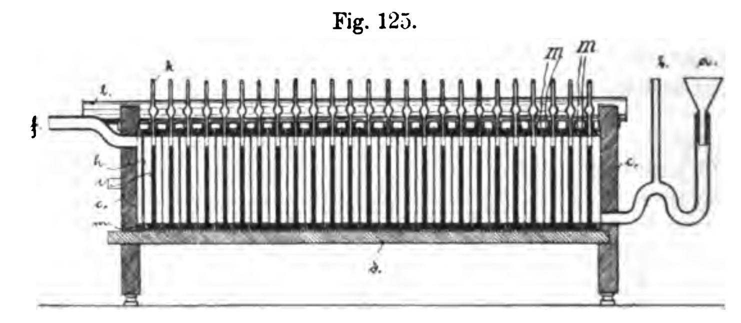
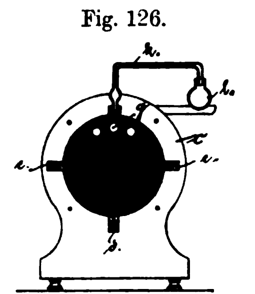


Fig. 126. Fig. 127.



gerichtete Durchbrechung *p* der Elektroden *i*. In die Durchbrechungen *p* der Elektroden sind Pfeifen *k* eingesetzt, welche in einem gemeinschaftlichen, oben seitlich neben der Zersetzungsvorrichtung hinlaufenden Sammel- und Ableitungsrohr *l* münden. Ein besonderer Trog zum Einsetzen der Elektroden ist beim Ausführungsbeispiel nicht vorhanden und nöthig. Dies wird in bekannter Weise dadurch erreicht, dass der dichte Abschluss zwischen den Elektroden *i* und Diaphragmen *h* durch Dichtungsringe aus geeignetem Stoff bewirkt wird und die Elektroden *i* auf beiden Seiten Ränder *s* besitzen, gegen welche die Dichtungsringe anliegen, zwischen denen die Diaphragmen gefasst werden. — In fortlaufender Reihenfolge werden diese Elemente zwischen zwei Stirnwänden *c* dadurch befestigt, dass letztere mittels Spannschrauben *g* fest mit einander verbunden werden. — Die Sicherung der Elemente gegen seitliche Verschiebungen und den Fall nach unten erfolgt dabei durch fest zwischen den Stirnwänden *c* angeordnete Stützleisten *e* bez. *d*. Die zu zersetzende Lauge tritt durch ein mit einem Trichter *a* und Steigrohr *b* versehenes Rohr vorn unten in die Vorrichtung ein und verlässt dieselbe hinten oben durch ein Rohr *f*, um nach einer besonderen Vorrichtung zum Abdestilliren des in der Lauge gelösten Broms geleitet zu werden.

Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit. Nach P. Schoop (D. R. P. Nr. 121 525) sind die Elektroden in parallel und

nahe bei einander liegenden, schmalen, langgestreckten Rinnen aus nicht leitendem und widerstandsfähigem Material (Ebonit, Glas u. s. w.) angeordnet, zum Zweck, den an dem einen Ende jeder Rinne continuirlich zufliessenden Elektrolyten in Form von Flüssigkeitsfäden der Elektrolyse zu unterwerfen. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einer Anzahl von sehr nahe bei einander und parallel zu einander liegenden schmalen Rinnen *b* (Fig. 128 bis 131) aus widerstandsfähigem und die Elektricität nicht leitendem Material, wie Hartgummi, Glas, Porzellan, Marmor, feste

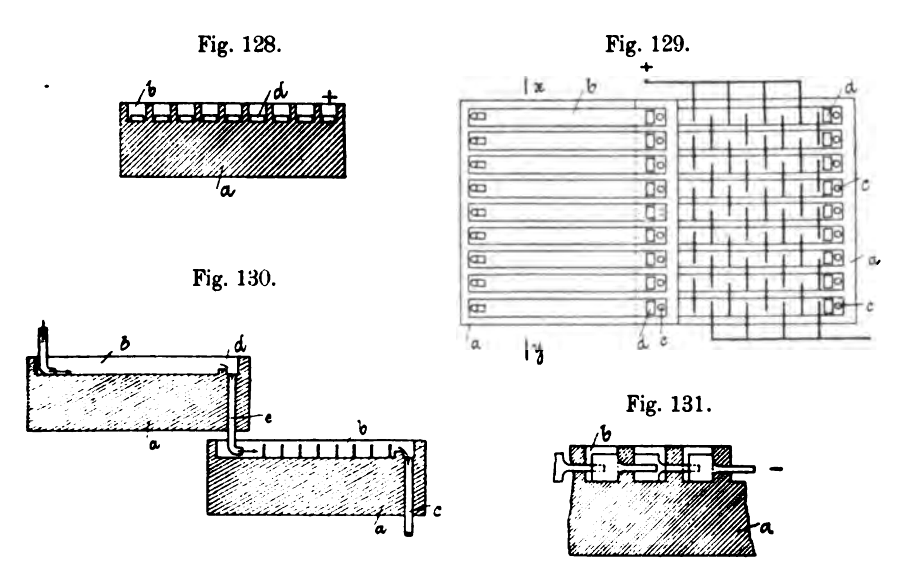


Fig. 128. Fig. 129. Fig. 130. Fig. 131.

Kohlenwasserstoffe. Die Rinnen sind in einer Ebene angeordnet und haben einen rechteckigen Querschnitt. Jede Rinne ist an beiden Enden geschlossen und am einen Ende mit einem Ablaufrohr *c* versehen. Die zu elektrolysirende Flüssigkeit bez. Salzlösung tritt bei dem Anfang jeder Rinne ein, durchfliesst diese der ganzen Länge nach und tritt schliesslich durch den Abzug *c* aus. Derartige Apparate werden zweckmässig staffelförmig unter einander angeordnet, so dass immer das Ablaufrohr *c* einer Rinne zugleich als Zuführrohr für eine nächst tiefer liegende Rinne *b* dient. Zur besseren Veranschaulichung ist in den Fig. 129 u. 130 zuerst ein Apparat, aber ohne Elektroden, abgebildet, und darunter jedesmal ein mit Elektroden versehener Apparat [1]). Die Anzahl der neben einander liegenden Rinnen kann sich ändern und beträgt, wenn die übliche Spannung des elektrischen Stromes (100 Volt) zur Anwendung kommen soll, am besten 22. Ein Apparat für 55 Volt enthält 12 Rinnen, und der in

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemische Technologie, Bd. 2, S. 144 (Leipzig 1902).

den Fig. 129 u. 130 dargestellte Apparat erfordert 40 Volt Spannung. Die erforderliche Spannung richtet sich nach der Concentration der zu elektrolysirenden Salzlösung und kann bis zu 5 Volt pro Rinne ansteigen (z. B. bei Verwendung von 5proc. Salzlösung). Die Abmessungen der Rinnen können variiren, die Rinnenbreite soll aber 1 cm nicht wesentlich übersteigen, ebenso die Rinnentiefe 1,5 cm, während die Rinnenlänge etwa 30 cm betragen kann. — Bei dem abgebildeten Apparat sind die Rinnen in eine massive Platte eingelassen. Die Richtung, in welcher die zu elektrolysirende Flüssigkeit die Rinnen entlang fliesst, ist durch Pfeile (Fig. 129) angegeben. Die Elektroden werden in diesen Rinnen zweckmässig in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise angeordnet. Sie bestehen aus dünnen Platinscheiben und werden in die Scheidewände der Rinnen derart eingesetzt, dass jede Elektrode immer zugleich in zwei neben einander liegende Rinnen zu liegen kommt. Diese Platinscheiben, welche in an sich schon bekannter Weise eine undurchlässige Wand aus nichtleitendem Stoffe durchdringen und als doppelpolige Elektroden wirken, sind vortheilhaft so gestaltet, dass die eine Seite, diejenige nämlich, welche als Kathode fungiren muss, eine erheblich geringere Oberfläche erhält als die zur Anode bestimmte Seite, welche ungefähr quadratische Form hat, während die Kathodenseite einen fingerartigen Ansatz dazu vorstellt. Dadurch, dass die zu elektrolysirende Lösung über schmale Kanäle mit geringer Querschnittsfläche vertheilt wird, in welchen sie sich mit grosser Geschwindigkeit bewegt, sollen Resultate erzielt werden, welche bisher mit keinem anderen Apparat erreicht werden konnten und welche erst die technische Herstellung von z. B. Bleichflüssigkeiten wirthschaftlich vortheilhaft gestalten. In Zusammenhang mit der Spaltung der Salzlösung in Flüssigkeitsfäden steht der Umstand, dass der Abstand der Elektroden gering genommen werden darf ($2^1/_2$ bis höchstens 5 mm), ohne die Gefahr einer Berührung dieser mit einander (Kurzschluss) befürchten zu müssen. Der elektrische Widerstand des Apparates ist einerseits möglichst reducirt und andererseits der Entmischung des Elektrolyten durch die rapide Strömung der Lösung auf gute Weise vorgebeugt. Wenn z. B. Lösung mit einem Gehalt von 10 Gew.-Proc. von Kochsalz elektrolysirt wird, derart, dass per Minute etwa 1 *l* Lösung durch eine Rinne fliesst und die Spannung des Stromes $4^1/_2$ Volt per Rinne beträgt, ist der Nutzeffect bei Herstellung von Bleichflüssigkeit mit 1 Proc. Gehalt an wirksamem Chlor etwa 75 Proc. Wird 6proc. Salzlösung bei niedriger Temperatur elektrolysirt mit der gleichen Strömungsgeschwindigkeit und per Rinne 5 Volt Spannung angewendet, so kann, wenn die Bleichflüssigkeit 7 bis 8 pro Tausend wirksames Chlor enthalten soll, der Nutzeffect ebenfalls etwa 75 Proc. erreichen. — Der elektrische Strom tritt bei den in der vordersten Rinne eintauchenden Elektroden ein und passirt nach einander die Elektroden sowie die Flüssigkeit in den übrigen Rinnen, um bei der hintersten Rinne durch die Endelektrode den Apparat zu verlassen. Die Platinscheibchen (Elektroden) in jeder Rinne befinden sich also in Reihen-

schaltung zu denjenigen in den benachbarten Rinnen. Werden mehrere Apparate staffelförmig unter einander angeordnet, so werden diese Apparate in Parallelschaltung mit einander und der Stromquelle verbunden.

Zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten und Perchloraten empfiehlt P. Lederlin (D. R. P. Nr. 136 678) in der elektrolysirten Lösung immer Bichromat zu erhalten. Der Gehalt von Chromsäure, welche ganz oder theilweise als Bichromat vorhanden ist, wirkt derartig auf die Ausbeute ein, dass es möglich ist, wenn man mit sehr löslichen Chloraten, wie z. B. Natriumchlorat, arbeitet, die Elektrolyse genügend weit zu leiten, um beinahe das ganze Chlorid zu zersetzen und um so die Flüssigkeit mit Natriumchlorat bei der Temperatur der Elektrolyse zu sättigen und gleichzeitig eine sehr erhöhte Ausbeute zu erzielen, ohne eine berechenbare Menge von Perchlorat zu bilden, was bisher nicht möglich war. Man kann also andauernd eine an Natriumchlorat gesättigte Flüssigkeit bei jeder beliebigen Temperatur von den Elektrolysatoren abziehen und ihr Chlorat in geeigneten Abkühlapparaten krystallisiren lassen, vorausgesetzt, dass andauernd dem Elektrolysator die entsprechende Menge Chlorid zugeführt wird. Hierdurch ist man in der Lage, Natriumchlorat genau so wie Kaliumchlorat darzustellen, ohne dass man genöthigt ist, eine kostspielige und complicirte Concentration der Flüssigkeit vornehmen zu müssen, wie das gewöhnlich der Fall ist. — So kann man andauernd Flüssigkeiten aus den Elektrolysatoren entnehmen, welche im Liter nur 120 bis 130 g NaCl gegenüber 700 bis 800 g $NaClO_3$ bei 70° enthalten, indem man zugleich eine constante elektrochemische Ausbeute mindestens von 0,55 g $NaClO_3$ für 1 Ampèrestunde erhält. Ohne Anwendung von Salzsäure erniedrigt sich die Ausbeute unter diesen Bedingungen bis unter 0,3 g. Dieses gilt auch für sehr lösliche Perchlorate, wie Natriumperchlorat. Zu gleicher Zeit wird durch die Zufügung von Salzsäure das neutrale Chromat ganz oder theilweise in Bichromat umgewandelt und der Gehalt der elektrolysirten Flüssigkeit an activem Chlor derart erniedrigt, dass derselbe zu keiner Zeit mehr als 1 g im Liter während der Elektrolyse beträgt, selbst dann, wenn die Zufügung von Säure zu der Flüssigkeit, welche von der Elektrolyse kommt und die noch warm ist, geschieht, verschwindet das active Chlor vollkommen in 1 bis 2 Stunden, d. h. der chlorimetrische Titer sinkt in der sich selbst überlassenen Flüssigkeit auf Null, d. h. sie ist völlig entchlort. — Folgende Untersuchungen sind in einer Batterie von 42 in Spannung geschalteten Elektrolysatoren ausgeführt, von denen jeder als Anode ein Platinblech von 10 qd Gesammtoberfläche besass und als Kathode zwei Platten aus Kupfer, Bronze, Messing, Eisen oder Guss (je nach den Elektrolysatoren) von einer Gesammtoberfläche von 32 qd. Die Batterie verbraucht im Mittel 2400 Amp. bei 230 Volt Spannung. Während jeder Operation hat ein einziger Elektrolysator im Mittel 33,1 Stunden gearbeitet, also 33,1 . 40 = 1324 Stunden. Er hat daher während des Gesammtversuches 1324 . 2400 = 3 177 600 Ampère-

stunden, d. i. für die ganze Batterie ein Verbrauch von 3 177 600 . 42 = 133 459 200 Ampèrestunden.

I. Beispiel: Darstellung von Kaliumchlorat nach der vorliegenden Methode.

Mittlere elektrische Constanten für jeden Elektrolysator: 2,400 Ampère, 5,4 Volt.

Gesammtdauer der Versuche: 60 Tage.

Ausführungsart: Durch auf einander folgende Operationen, d. h. mit einmaligem Ansäuern am Ende jeder Operation, wenn man die Elektrolysatoren entleert.

Anzahl der Operationen während der 60 Tage: 40.

Am Anfang der ersten Operation ist die Flüssigkeit eine Auflösung von handelsüblichem 98,5proc. Chlorkalium, welche 240 k KCl und 13 k $K_2Cr_2O_7$ im Cubikmeter enthält.

Die Temperatur erhöht sich während des Versuchs auf 75°.

Man unterbricht die Operation, wenn die Flüssigkeit 32° B. beträgt, in dem Moment, in welchem das Chlorat in den Elektrolysatoren bei der herrschenden Temperatur auszukrystallisiren beginnt.

Von da an und bei jeder folgenden Operation kommt die angewendete Flüssigkeit von der vorhergehenden Operation, nachdem sie den folgenden Behandlungen unterworfen worden ist.

1. Ansäuern durch verdünnte Salzsäure, sobald die Flüssigkeit von den Elektrolysatoren austritt.
2. Erkaltenlassen, um das Chlorat als Krystall abzuscheiden,
3. Wiedereinführen von Kaliumchlorid, um den Gehalt an KCl auf ungefähr 230 k im Cubikmeter zu bringen.

Die Flüssigkeit enthält unter diesen Bedingungen am Anfang der zweiten und jeder der späteren Operationen im Cubikmeter 230 k KCl, 13 k $K_2Cr_2O_7$ und 13 bis 15 k $KClO_3$ (diejenige Menge, die in der Kälte in Lösung bleibt).

Am Anfang jeder Operation beträgt der Gehalt an $K_2Cr_2O_7$ 13 k und am Ende hat er sich auf 8 k im Cubikmeter erniedrigt, da der Rest Chromsäure in $K_2CrO_4$ übergegangen ist. Das Sauermachen wird unterbrochen, wenn die Flüssigkeit kein $K_2CrO_4$ mehr enthält.

Resultate: Anzahl der in der Batterie während der 40 Operationen verbrauchten Ampèrestunden 134 400 000.

Chlorat als Salz während dieser Zeit abgeschieden oder in den Flüssigkeiten am 60. Tage in Lösung bleibend, folglich sämmtliches producirtes Chlorat 93 000 k.

Ausbeute in Grammen pro Ampèrestunde $\frac{93\,000\,000}{134\,400\,000} = 0{,}69$.

Theoretische Ausbeute = 0,763, also 90 Proc. der theoretischen Ausbeute.

Es kann keine Spur eines Angriffs oder einer Zerstörung der Kathoden am Ende des 60. Tages festgestellt werden. Sie sind einfach mit einem Ueberzug eines weisslichen Niederschlages bedeckt, der von Verunreinigungen des angewendeten Chlorides und dem Wasser herrührt (Calcium, Magnesiumchlorid u. s. w., welche unlösliche Salze oder Oxyde bilden).

Am Anfang jeder Operation ist der chlorometrische Titer, nach der Penot'sche Methode bestimmt, gleich Null. Am Ende jeder Operation erhöht er sich auf 0,9 bis 1,2 g höchstens im Liter.

Die warme Flüssigkeit, die den eben erwähnten Gehalt an Chlor beim Aufhören der Elektrolyse besitzt, wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wie es oben ausgeführt worden ist. 1¼ Stunde später ist der chlorometrische Titer im Mittel gleich Null. Während der 40 Operationen hat niemals eine Entwickelung von gasförmigem Chlor stattgefunden.

Also 50 Proc. der theoretischen Ausbeute.

II. Beispiel: Darstellung von Natriumchlorat. Die Bedingungen sind dieselben, wie im vorigen Beispiel angeführt, mit Ausnahme der folgenden Abänderungen:

Am Anfang der ersten Operation ist die der Elektrolyse unterworfene Flüssigkeit eine Lösung von gewöhnlichem Kochsalz, die 270 k NaCl und 13 k Bichromat enthält und deren Dichte 22,5° B. in der Kälte beträgt.

Die Operation wird bis auf 49° B. fortgeführt und sie dauert viel länger als bei der Darstellung von $KClO_3$; trotz dieses hohen Gehaltes an $NaClO_3$ kann man bis zur Temperatur von 75° vor dem Krystallisiren vorgehen wegen der grossen Löslichkeit des $NaClO_3$.

Man säuert mit verdünnter Salzsäure während der Arbeit alle 24 Stunden an, um die Chromsäure periodisch vollkommen in Natriumbichromat, $Na_2Cr_2O_7$, überzuführen, und man gleicht die durch die Elektrolyse hervorgerufene Verdampfung aus, indem man die Elektrolysatoren zuerst mit Wasser versetzt und dann mit einer verdünnten Kochsalzlösung, die derart bemessen ist, dass der Gehalt an NaCl zwischen 100 und 120 k im Cubikmeter erhalten bleibt.

Am Ende der ersten Operation enthält die warme Flüssigkeit ungefähr 120 k NaCl, 13 k $Na_2Cr_2O_7$, 750 k $NaClO_3$ und nichtsdestoweniger kein $NaClO_4$, trotz des hohen Gehaltes von $NaClO_3$.

Nach dem Erkalten enthält sie nicht mehr als 450 k $NaClO_3$, die fehlenden 300 k haben sich als Krystalle abgesetzt.

Für alle folgenden Operationen beträgt der mittlere Anfangsgehalt 120 bis 130 k NaCl, 450 k $NaClO_3$ und 13 k $Na_2Cr_2O_7$. Die Dichte der Flüssigkeit beträgt so 36° B.

Die Operationen werden dann wie die erste ausgeführt, bis zum Aufhören am 60. Tage; es sind dann 13 Operationen ausgeführt worden. Die Flüssigkeit enthält niemals $NaClO_4$.

Resultate: Gesammtanzahl der in der Batterie während der 13 Operationen (60 Tage) verbrauchten Ampèrestunden 135 000 000. Als Salz durch einfache Krystallisation während dieser Periode gewonnenes Chlorat oder solches, welches in den Flüssigkeiten am 60. Tage in Lösung bleibt, also im Ganzen producirtes Chlorat gleich 78 300 k.

$$\text{Ausbeute für 1 Ampèrestunde: } \frac{78\,300\,000}{135\,000\,000} = 0{,}58.$$

Theoretische Ausbeute = 0,663, also 87 Proc. der theoretischen Ausbeute.

Es war keine Spur Angriff oder Zerstörung der Kathoden beim Aufhören am 60. Tage zu bemerken. Sie sind nur etwas überzogen, wie im Falle der Darstellung von Kaliumchlorat nach dem vorliegenden Verfahren.

Beim Anfang jeder Operation ist der chlorometrische Titer gleich Null. Am Ende jeder Operation erreicht er 1,7 bis 2 g actives Chlor im Liter.

Wenn die warme Flüssigkeit, die den eben erwähnten Gehalt an Chlor beim Unterbrechen der Elektrolyse besitzt, in diesem Moment eine letzte Ansäuerung mit verdünnter Salzsäure erhält, sinkt der chlorometrische Titer auf Null (90 bis 100 Minuten nach dem Unterbrechen).

Eine Entwickelung von gasförmigem Chlor kann während der 60 Ansäuerungen, die während der Periode von 60 Tagen ausgeführt wurden, nicht bemerkt werden.

Herstellung von Alkali-Hypochlorit und Chlorat. Elektrolysirt man nach F. Förster und E. Müller (Z. Elektr. 1902, 9) eine mit Kaliumchromat versetzte neutrale Alkalichloridlösung bei niederer Temperatur zwischen platinirten Elektroden, so sind damit die für die Hypochloritbildung günstigsten Bedingungen gegeben. Die so erreichbaren Ergebnisse sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt, welche sich auf einen 280 g Chlornatrium und 2 g gelbes Kaliumchromat in 1 Liter enthaltenden Elektrolyten bezieht; nur bei dem zuletzt angeführten Versuche enthielt der Elektrolyt 100 g NaCl im Liter.

| Temperatur ° | Anodische Stromdichte | Badspannung in Volt | Es wurden erhalten Gramm Hypochlorit-O in 1 Liter | Gramm bleichendes Chlor in 1 Liter | Stromausbeute Proc. | 1 g Hypochlorit-O erforderte Wattstunden |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 13 | 0,017 | 2,40 | 4,20 | 18,6 | 96 | 8,4 |
| 13 | 0,017 | 2,40 | 5,24 | 23,2 | 90 | 8,95 |
| 10 | 0,07 | 3,10 | 6,8 | 30,1 | 96 | 10,84 |
| 13 | 0,17 | 3,6 | 5,28 | 23,4 | 99 | 12,2 |
| 13 | 0,17 | 3,6 | 8,7 | 38,5 | 87 | 13,5 |
| 14 | 0,17 | 4,7 | 5,20 | 23,0 | 95 | 16,6 |

Es ist also, wenn man zunächst Hypochloritconcentrationen von den früher erreichten Höchstwerthen ins Auge fasst, für diese die Stromausbeute an platinirter Anode sehr viel besser als an glatter. Anderseits aber erlaubt die Platinirung mit recht befriedigender Stromausnutzung Hypochloritconcentrationen im Elektrolyten herzustellen (38,5 g bleichendes Chlor im Liter), wie sie bis jetzt elektrolytisch überhaupt nicht zu erzielen waren. — Noch günstiger erscheint der Vortheil der Platinirung, wenn man die Energieausbeute ins Auge fasst. Da die Zersetzungsspannung einer starken Chlornatriumlösung bei etwa 2,2 Volt liegt, und dieser Werth auch für die an platinirten Elektroden sich abspielenden Vorgänge als maassgebend gefunden wurde, so ist das zur elektrolytischen Erzeugung von 1 g Hypochloritsauerstoff erforderliche Mindestquantum an elektrischer Energie = 7,2 Wattstunden. Die bei der niedrigsten der benutzten Stromdichten gewonnene Energieausbeute kommt diesem Mindestwerth sehr nahe, und die Erzeugung von Hypochlorit in der höchsten jetzt erreichten Concentration erfordert etwa das 1,8fache des theoretischen Energieminimums. Um das Kaliumchromat aus dem Elektrolyten vor seiner Benutzung zu Bleichzwecken wieder zu entfernen, wird Baryumchlorid zugesetzt. Trägt man Sorge, einen Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden, so erhält man nach erfolgter Klärung eine gut haltbare, farblose und neutrale Hypochloritlösung. — Die Platinirung der Elektroden wurde bei den Versuchen in dem von Lummer und Kurlbaum empfohlenen Bade, einer 1 g krystallisirte Platinchlorwasserstoffsäure (= 0,38 g Platin) und 0,008 g Bleiacetat in 30 cc enthaltenden Lösung, vorgenommen, und zwar etwa 1 Minute lang mit einer Stromdichte von 0,033 Amp/qc. Der erhaltene tiefschwarze Niederschlag hält sich an der Kathode bei jeder Stromdichte gut, an der Anode jedoch nur bei geringer Stromdichte. — Die elektrische Chloratbildung beruht auf dem gleichen Vorgange, wie diejenige, welche auf rein chemischem Wege erfolgt, so dass sie sich abspielt im Sinne der Gleichung:

$$2\,HOCl + NaOCl = NaO_3Cl + 2\,HCl.$$

Die Geschwindigkeit dieser Umsetzung ist nach dem Massenwirkungsgesetz proportional dem Quadrate der Concentration der unter-

chlorigen Säure und der ersten Potenz der Concentration der Anionen des Hypochlorits; sie wird also vor allem bestimmt durch die Concentration der unterchlorigen Säure. Man unterwirft daher eine neutrale Alkalichloridlösung der Elektrolyse und fügt, noch ehe der unter den obwaltenden Versuchsbedingungen erhältliche Höchstwerth in der Concentration des Hypochlorits erreicht ist, eine dem entstandenen unterchlorigsauren Salze nur theilweise oder höchstens genau äquivalente Säuremenge hinzu. So gelingt es leicht, an glatter Platinanode Chlorat durch Elektrolyse mit einer nahe an 90 Proc. heranreichenden Stromausbeute herzustellen. — Eine Versuchsreihe ergab:

**Temperatur 81 bis 82°. Spannung 3,75 bis 3,98 Volt.**
**Alle Elektroden glatte Platinbleche.**

| Zeit nach Beginn der Elektrolyse | Reduction | Sauerstoff-entwickelung | Stromausbeute | In 100 cc sind Gramm Sauerstoff | | Gramm Sauerstoff durch Verflüchtigung verloren |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | in Proc. der Stromarbeit | | | als NaOCl | als HOCl | |
| 10 Min. | — | — | — | — | — | 0,042 |
| 20 „ | — | — | — | — | — | 0,002 |
| 30 „ | 7,2 | 6,1 | 86,7 | 0,038 | 0,025 | Spur |
| 1 Std. | 8,6 | 5,9 | 85,5 | 0,038 | 0,025 | — |
| 1 „ 5' | 0,08 g HCl wurden in 1 cc zugesetzt. | | | | | |
| 1 „ 25' | 7,5 | 6,5 | 86,0 | 0,034 | 0,030 | — |
| 3 „ 25' | 6,9 | 6,4 | 86,7 | — | — | — |
| 3½ „ | 0,08 g HCl wurden in 1 cc zugesetzt. | | | | | |
| 4 „ | 6,2 | 5,5 | 88,3 | 0,012 | 0,034 | — |
| 4½ „ | 7,0 | 6,2 | 86,8 | 0,006 | 0,034 | 0,023 |
| 22 „ | 0,0 | 7,3 | 92,7 | 0,054 | 0,024 | 0,0245 |

Im Kupfervoltameter waren abgeschieden: 88,6 g Kupfer = 22,29 g Sauerstoff.

Im Elektrolyten befanden sich 19,44 g activer Sauerstoff = 87,2 Proc. Stromausbeute.

Der Verlust durch Verflüchtigung betrug 0,4 Proc. der Stromarbeit.

Bei dem Versuche war die dem Elektrolyten nachträglich zugefügte Säuremenge grösser, als diejenige (0,17 g HCl), welche nothwendig gewesen wäre, die der Lösung zugesetzten 0,9 g Kaliumchromat in Bichromat überzuführen. Trotzdem wurde während der Elektrolyse die zur Bichromatbildung erforderliche Wasserstoffionen-Concentration nicht erreicht, sondern blieb so gering, wie es ja das Nebeneinanderbestehen einer so schwachen Säure, wie der unterchlorigen Säure, mit ihrem Natriumsalz nur erwarten lässt. Während die durch Kaliumchromat der Chloridlösung ertheilte Gelbfärbung vor Beginn der Elektrolyse schon durch einen sehr kleinen Säurezusatz in das Gelbroth des Bichromats umschlägt, wird bald nach Stromschluss der Elektrolyt wieder rein gelb und bleibt es auch bei fortgesetztem Säurezusatz, so lange er noch Hypochlorit enthält. Nach Unterbrechung der Elektrolyse wird dieses von

der unterchlorigen Säure vollends zu Chlorat oxydirt, und wenn nunmehr die Einwirkung jener Säure auf das Chlorid beginnt, entsteht bekanntlich freies Chlor, und die Wasserstoffionen-Concentration der Lösung nähert sich allmählich der im Chlorwasser herrschenden. Jetzt nimmt die Lösung wieder die rothgelbe Farbe des Bichromats an. — Da die anodische Sauerstoffentwickelung noch nicht ganz beseitigt war, so benutzte man bei der Chloratdarstellung eine schwarz platinirte Anode, fügte dem Elektrolyten Kaliumchromat zu, säuerte ihn in richtigem Maasse an und gelangte so zu Stromausbeuten an Chlorat, welche dem theoretischen Werthe sehr nahe liegen, wie folgender Versuch zeigt:

**Temperatur 13°. Elektroden: schwarz platinirte Platinbleche.**

| Zeit nach Beginn der Elektrolyse | Badspannung in Volt | Reduction | Sauerstoffentwickelung | Stromausbeute | In 100 cc sind Gramm Sauerstoff | | Gramm Sauerstoff durch Verflüchtigung verloren | Gramm NaCl in 100 cc |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | in Proc. der Stromarbeit | | | als NaOCl | als HOCl | | |
| 30 Min. | — | 0,3 | 0,7 | 99,0 | — | — | — | — |
| 50 „ | | | Es wurden 0,08 g HCl in 2 cc zugefügt. | | | | | |
| 1 Std. 5' | — | — | — | — | 0,252 | 0,028 | — | — |
| 1 „ 15' | | | Es wurden 0,08 g HCl in 2 cc zugefügt. | | | | | |
| 1 „ 25' | — | 0,9 | 1,1 | 98,0 | 0,302 | 0,038 | — | — |
| 1 „ 35' | | | Es wurden 0,08 g HCl in 2 cc zugefügt. | | | | | |
| 1 „ 55' | 3,62 | 0,0 | 1,1 | 98,9 | 0,380 | 0,052 | — | — |
| 2 „ 10' | | | Es wurden 0,4 g HCl in 1 cc zugefügt. | | | | | |
| 2 „ 15' | — | — | — | — | 0,465 | | — | — |
| 2 „ 20' | | | Es wurden 0,8 g HCl in 2 cc zugefügt. | | | | | |
| 2 „ 25' | — | 0,7 | 2,6 | 96,7 | 0,464 | | — | — |
| 7 „ 15' | — | 0,4 | 1,6 | 98,0 | 0,296 | | — | — |
| 22 „ 15' | 3,70 | 1,5 | 1,5 | 97,0 | 0,162 | 0,174 | — | — |
| 70 „ 30' | 4,0 | 2,2 | 4,1 | 93,7 | 0,156 | 0,144 | 0,059 | 10,14 |
| 94 „ | 4,3 | 2,2 | 11,8 | 86,0 | 0,108 | 0,132 | 0,0125 | 5,64 |

Im Kupfervoltameter waren abgeschieden: 350,5 g Kupfer = 88,17 g Sauerstoff.

Im Elektrolyten befanden sich 83,28 g activer Sauerstoff = 94,45 Proc. Stromausbeute.

Der Verlust durch Verflüchtigung betrug 0,08 Proc. der Stromarbeit.

Nimmt man den am ersten Tage vorhandenen durchschnittlichen Spannungsverbrauch zu 3,66 Volt an, so ergibt sich, da gleichzeitig eine Stromausbeute zu 98 Proc. beobachtet wurde, dass zur Erzeugung von 1 g Chloratsauerstoff 12,5 Wattstunden gebraucht wurden.

Platiniridiumanoden für die Alkalichloridelektrolyse empfiehlt P. Denso (Z. Elektr. 1902, 147). Ihre leichte Zerreissbarkeit beseitigte die Firma W. C. Heraeus durch Abscheidung des sie bewirkenden Rutheniumgehaltes, indem sie ihnen zugleich durch Aufschweissen auf ein Glasrohr, in welches senkrecht zu seiner Achse

Platiniridiumdrähte eingeschmolzen und mit ihnen verschweisst werden, die nöthige Steifigkeit verlieh. Diese Elektroden erwiesen sich genügend leitfähig und äusserst dauerhaft, trotzdem ihre Dicke nur 0,0075 mm beträgt. Ihre chemische Widerstandsfähigkeit gegen die bei der Alkalichlorid-Elektrolyse auftretenden Angriffe sei sehr gross.

Elektromotorisches Verhalten der unterchlorigen Säure und Chlorsäure untersuchte E. Müller (Z. Elektr. 1902, 426).

Bildung von Chlorkalk. F. Winteler (Z. anorg. 1902, 161) gelangt zu folgenden Sätzen: 1. Trockenes Chlor reagirt nicht mit trockenem Kalkhydrat. 2. Es bildet sich vor Einwirkung ein Intermediärproduct, und zwar Chlorwasser. 3. Chlorwasser ist unterchlorige Säure und Salzsäure, welche im Sinne des Massenwirkungsgesetzes sich das Gleichgewicht halten. 4. Der Chlorkalk besitzt keine einheitliche Formel, sondern besteht aus einem Gemische von Körpern. Ob von dem einen mehr oder weniger vorhanden ist, hängt von den Chlorirungsbedingungen ab: Temperatur, Wassergehalt, Schnelligkeit des Ueberleitens von Chlor u. s. w. 5. Im Chlorkalk findet sich basisches Calciumchlorid, event. auch basisches Calciumhypochlorit als ständiger Bestandtheil. 6. Die Zersetzung von Chlorkalk in Chlorid und Sauerstoff geschieht bei zu grosser Hydroxylconcentration. 7. Die Zersetzung des Chlorkalkes in Chlorat und Chlorid geschieht bei Anwesenheit von Wasserstoff-Ionen. — Wird nach ferneren Angaben desselben (Z. angew. 1902, 773) Kalkhydrat ohne Beachtung besonderer Vorsichtsmaassregeln mit elektrolytischem Chlorgas behandelt, so ergibt sich in den meisten Fällen eine unansehnliche, graue Masse, welche schmierig ist und nur einen geringen Gehalt an activem Chlor in Form von Hypochlorit aufweist, dagegen einen um so grösseren an Chlorat und Chloridchlor. Dieses Verhalten ist auf einen mehr oder weniger hohen Gehalt an Kohlensäure zurückzuführen. Die Kohlensäure stammt aus den als Anoden verwendeten Kohlenelektroden, welch letztere durch nascirendes Chlor bez. nasc. Sauerstoff während der Elektrolyse angegriffen werden und dem entweichenden Chlor ihr Oxydationsproduct in Form von Kohlensäure beimengen. Dieser Kohlensäuregehalt kann recht beträchtliche Werthe erreichen, die unter Umständen zu $^1/_4$ des Gesammt-Chlorvolumens ansteigen. Der Kohlensäuregehalt wird um so grösser, je schlechter gebrannt die Kohlenelektroden sind, je höher der Gehalt an Aetzalkali im Kathodenraum getrieben wird, und ausserdem ist derselbe abhängig von der Durchlässigkeit der Diaphragmen und der Höhe der Temperatur im Bade. — Das Product, das wir Chlorkalk nennen, kann bestehen aus den Verbindungen:

I. $Ca{<}^{OH}_{Cl}$ neben $Ca{<}^{OCl}_{OH}$ und im Absättigen begriffener freier HClO neben einem grossen Ueberschuss von Kalkhydrat,

II. oder $Ca{<}^{Cl}_{Cl}$ neben $Ca{<}^{OCl}_{OCl}$ und freier HClO und Kalkhydrat,

III. aus Umwandlungspropucten dieser wie $Ca<^{OCl}_{Cl}$ neben Kalkhydrat und noch im Absättigen begriffener HClO. Der nach Gleichung I angegebene Process wird bei Beginn der Chlorirung eintreten, so lange ein grosser Kalküberschuss in der Kammer ist. Process II tritt ein bei zu rascher Chlorirung oder in späteren Phasen. — Soll nün zur Chlorkalkdarstellung elektrolytisch erzeugtes kohlensäurehaltiges Chlorgas verwendet werden, so ist zu berücksichtigen, dass Kohlensäure aus Hypochloriten die unterchlorige Säure herauszutreiben vermag und ausserdem das zu chlorirende Kalkhydrat zu Carbonat abgesättigt wird. Wichtig ist die Thatsache, dass wirkliche wässerige Kohlensäure hierzu nöthig ist und dass das Anhydrit unschädlich ist. Durch völliges Trocknen des elektrolytischen Chlorgases vor dem Ueberleiten erhält man also ein Gemisch von Chlor und Dioxyd, welche beide auf völlig trockenes Kalkhydrat nicht einzuwirken vermögen. — Da das spec. Gewicht von Chlor bedeutend grösser ist, wie dasjenige von Dioxyd, so kann durch Verwendung hoher Chlorirungskammern schon eine Trennung beider in der Weise herbeigeführt werden, dass das Dioxyd oben, das reine Chlor aber unten sich befindet (? F.). Das Kalkhydrat wird also unter solchen Umständen eher chlorirt als carbonatisirt. Feuchtet man ausserdem den Kalk nur wenig an, so wenig, dass, da die Reactionsgeschwindigkeit des Chlors mit Wasser grösser ist, als diejenige von Dioxyd mit Wasser, das erstere auch zuerst zur Reaction kommt, so lässt sich auch noch mit einem stark dioxydhaltigen Chlor ein guter Handelschlorkalk erzeugen.

Zusammensetzung des Chlorkalkes. W. v. Tiesenholt (J. prakt. 65, 512) hält den Chlorkalk für ein Product der umkehrbaren Reaction zwischen Chlor und Kalk, nach der Gleichung:

$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 \rightleftarrows Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O,$$

da zwischen einem Gemisch von trockenem $CaCl_2$ und $Ca(OCl)_2$ und technischem Chlorkalk in Reactionen kein Unterschied zu finden sei. — H. Ditz (Z. angew. 1902, 749) hält dieses für unrichtig. Er stellte einen Chlorkalk her, der sich genau nach der Gleichung

$$2\,Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaO \,.\, Ca<^{Cl}_{OCl} \,.\, H_2O + H_2O + H_2O \quad (1)$$

bildet und mit Berücksichtigung der Verunreinigungen fast quantitativ genau dieser Formel entsprechend zusammengesetzt ist. Beim Erhitzen im trockenen, kohlensäurefreien Luftstrome bis 100°, sowie auch beim Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure verliert dieser Chlorkalk, ohne sich sonst zu zersetzen, also ohne Chlor oder Sauerstoff abzugeben, 1 Mol. Wasser entsprechend der Gleichung:

$$CaO \,.\, Ca<^{Cl}_{OCl} \,.\, H_2O + H_2O = CaO \,.\, Ca<^{Cl}_{OCl} \,.\, H_2O + H_2O \rightarrow.$$

Wird die nun zurückbleibende Verbindung einer Temperatur zwischen 150 bis 180° im trocknen Luftstrom ausgesetzt, so erfolgt eine Zersetzung entsprechend der Gleichung:

$$CaO.Ca\!<^{Cl}_{OCl}.H_2O = CaO.CaCl_2.H_2O + O \rightarrow.$$

Steigert man die Temperatur bis auf starke Rothglut, so wird nun das noch vorhandene Wasser nach der Gleichung:

$$CaO.CaCl_2.H_2O = CaO.CaCl_2 + H_2O \rightarrow$$

abgegeben.

Erkrankungen bei der elektrolytischen Herstellung von Chlor. F. Russig (Chem. Ind. 1902, 432) meint, dass bei den in Rheinfelden vorgekommenen Erkrankungen im elektrolytischen Chlorbetriebe der Anodenschlamm nicht die Ursache ist, sondern der für die Zellen u. s. w. benutzte Theer. Er hält die sauren Oele nicht für die Ursache der Pustelbildung, da niedriger siedende Theeröle, auch bei grossem Gehalt an sauren Oelen, oder die sauren Oele selbst keine „Akne" erzeugen. Ob das feste Paraffin selbst oder eine Verunreinigung desselben Schuld ist? Jedenfalls glaubt er aber eine andere Einwirkung des Theers resp. speciell des Anthracenöls, die oft gleichzeitig auftritt und sich in einer allgemeinen Entzündung mit nachfolgender Schälung der Gesichtshaut äussert, auf die Wirkung des Akridins zurückführen zu können, welches unter der Einwirkung der Sonnenstrahlen heftige physiologische Wirkungen äussert.

## Salpetersäure, Nitrate.

Zur Herstellung von Salpetersäure wird nach C. Uebel (D. R. P. Nr. 127 647) die Salpeterzersetzung in zwei Kesseln vorgenommen, von denen der zweite, der Heizquelle am nächsten liegende Kessel stets eine gewisse Menge (etwa 300°) heisses Bisulfat enthält. Im ersten Kessel, der mit Salpeter und Schwefelsäure oder mit Salpeter und Polysulfat frisch beschickt wird, findet eine Destillation starker Salpetersäure statt, während die völlige Austreibung der letzten Reste Salpetersäure und Wasser nicht durch „directe Ausfeuerung" erfolgt, sondern durch Ablassen der unvollständig abgetriebenen Reactionsmasse des ersten Kessels in das heisse Bisulfat des zweiten. Zu diesem Zweck ist die Anordnung der Kessel derart getroffen, dass der erste nur von den abziehenden Feuergasen des zweiten, in directem Feuer liegenden Kessels beheizt wird und, nachdem dessen Inhalt eine Temperatur von 170 bis 180° erreicht hat, in den zweiten, zweckmässig direct darunter liegenden und hocherhitztes Bisulfat (etwa 300 bis 320°) enthaltenden Kessel eingelassen wird. Durch das Abziehen der im oberen Kessel von der grössten Menge $HNO_3$ in Form von starker Säure befreiten, aber durch die ungenügende Erhitzung noch wenig $HNO_3$ neben viel $H_2O$ enthaltenden Reactionsmasse in das heisse Bisulfat des unteren Kessels erfolgt die Verdampfung der letzten Reste von $HNO_3$ und $H_2O$ in kürzester Zeit unter Vermeidung des Aufschäumens des Kesselinhaltes. Die hierbei entwickelte schwache Salpetersäure wird zweckmässig in besonderer Condensation aufgefangen. Bevor man den Inhalt des oberen Kessels in den unteren ablässt, wird das völlig „ausgefeuerte" (d. h. von allem $HNO_3$ und $H_2O$ befreite) Bisulfat des unteren Kessels von der vorhergehenden Operation abgezogen; dessen Ablassstutzen ist jedoch so hoch angebracht, dass etwa $^1/_4$ des Inhaltes beim Ablassen stets im

Kessel verbleibt. Durch Einfliessen des ungenügend abgetriebenen Inhaltes des oberen Kessels in den auf diese Weise gebildeten Sumpf von heissem Bisulfat im unteren Kessel wird, wie erwähnt, die rasche Verdampfung aller noch vorhandenen $HNO_3$ mit $H_2O$ erzielt. Direct nach Entleerung des oberen Kessels in den unteren kann derselbe in Folge seiner niederen Erhitzung eine weitere Charge aufnehmen.

Condensationsapparat für Salpetersäuredämpfe von O. Guttmann (D. R. P. Nr. 136 679) besteht aus einer Anzahl von Condensationskörpern üblicher Art, wovon je zwei mit einem der Verbindungselemente *abc* (Fig. 132 bis 134) verbunden sind. Diese haben zu diesem Zwecke an ihrem oberen Theile Eintritts- und Austrittsstutzen *d* und *e* für den Durchgang der zu condensirenden sauren Gase und Dämpfe und am unteren Ende ein kurzes Ablaufsrohr *f*, um die in den erwähnten Condensationskörpern condensirte flüssige Salpetersäure ablaufen zu lassen. Diese Verbindungselemente können beliebigen Querschnitt haben, z. B. wie in Fig. 133 cylindrischen Querschnitt. Die beschriebenen Verbindungselemente *abc* ruhen auf den oberen Flantschen der muldenförmigen Sammelrinne *g*, in welche die in den Condensationskörpern condensirte Säure läuft, und bilden einen Deckel hierfür. Die Sammelrinne hat einen Ueberlaufsstutzen *h* an einer beliebigen Stelle, jedoch in solcher Höhe im Verhältniss zu dem unteren Ende der Ablaufrohre *f* der Verbindungselemente, dass die condensirte Säure, obgleich sie fortwährend zu- und abläuft, doch in der Sammelrinne sich bis zu einem höheren Niveau einstellt, als der Untertheil der erwähnten Ablaufrohre *f*, und so einen Flüssigkeitsverschluss bildet und die durch die Verbindungselemente gehenden uncondensirten Gase und Dämpfe verhindert, mit der in der Sammelrinne befindlichen condensirten Säure in weitere Berührung zu kommen. — Die auf den oberen Flantschen *l* der Sammelrinne *g* ruhenden Verbindungselemente *abc* bilden einen dicht schliessenden Deckel für die Sammelrinne. Die Dichtung geschieht in der Weise, dass man entweder Asbestkitt zwischen den Körper des Ver-

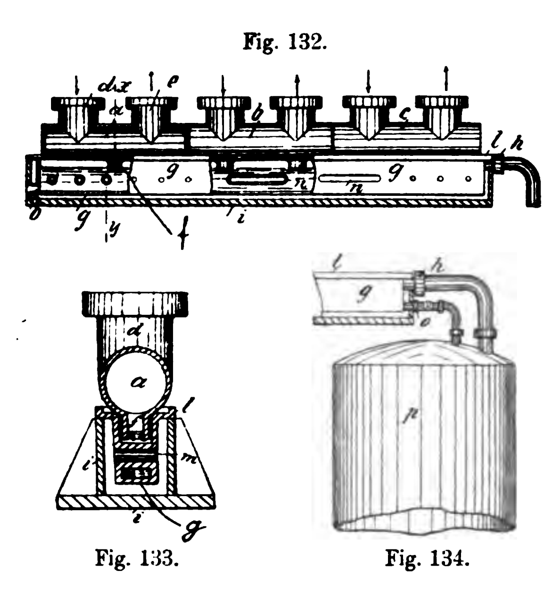


Fig. 132.

Fig. 133.

Fig. 134.

bindungselementes *a* und die aufgekrempten Enden der Flantschen *1* oder Streifen von Asbesttuch, Papier oder Pappe zwischen die untere Fläche des Elementes *a* oder der seitlichen Flantsche *j* desselben und die flache obere Flantsche der Sammelrinne *g* gibt. Die Sammelrinne *g* hat auch einen Ablauf *o*, welcher an einem der beiden Enden sich befinden kann, so dass die Sammelrinne nach Belieben von der darin enthaltenen Säure vollständig in das Sammelgefäss *p* entleert werden kann. Um die durch die Sammelrinne *g* laufende Säure kühlen oder die Temperatur in anderer Weise regeln zu können, wie hiernach beschrieben, können Rohre von cylindrischer oder anderer Form (*m* und *n*) quer durch die Sammelrinne angeordnet werden, welche freien Durchgang für die Luft bieten, wenn kein Temperirgefäss *i* benutzt wird. Um die Temperatur im Innern der Sammelrinne *g* zu regeln, verwendet man z. B. ein Temperirgefäss *i* von solcher Gestalt und Form, dass die Sammelrinne darin Platz hat, und dass ihre Flantschen auf dem oberen Theile des Temperirgefässes *i* ruhen. Dieses Temperirgefäss ist an beliebigen Stellen mit Ein- und Austrittsöffnungen für die Einführung einer geeigneten Temperirflüssigkeit oder von Dampf, warmer Luft oder eines anderen Gases versehen. Dadurch kann die Temperatur der durch die Sammelrinne *g* laufenden Säure controlirt und geregelt werden.

Gewinnung von Salpetersäure und Natrium durch Elektrolyse nach Darling beschreibt Delahaye. In ein mit einem feuerfesten Boden versehenes eingemauertes gusseisernes Gefäss, das zugleich als Anode dient, wird als Diaphragma ein Tiegel gestellt, gebildet aus zwei durchlöcherten Stahlplatten, deren Zwischenraum mit einer Mischung von calcinirter Magnesia mit Portlandcement gefüllt ist. In den Raum zwischen Tiegel und Gefäss kommt Natriumnitrat, in den Tiegel Aetznatron, in welches die aus einem Eisenrohr bestehende Kathode taucht. Beide Körper werden geschmolzen, und dann schickt man den Strom hindurch. An der Kathode soll sich Stickstofftetroxyd und Sauerstoff bilden, welche Gase durch eine Oeffnung nach dem Deckel des Ofens treten, das im Tiegel auftretende Natrium wird etwa alle Stunden abgeschöpft. Das Stickstofftetroxyd soll dann in Berührung mit Wasser in Salpetersäure und Stickstoffdioxyd übergehen. Um die Stahlplatten des Tiegels haltbar zu machen, werden 5 Proc. des Stromes in solcher Richtung durch sie geschickt, dass sie positiv werden. Sie haben dann eine Lebensdauer von 425 bis 450 Stdn. Jeder Tiegel braucht etwa 400 A., bei einer mittleren Spannung von 15 V. (L'Électricien 22, 218; Chemzg. 1902, 128.)

Zersetzung von Natriumnitrat durch Schwefelsäure. Nach C. W. Volney (J. Amer. 24, 222) reagirt 1. bei gewöhnlicher Temperatur, oder unter 20°, weder concentrirte Schwefelsäure noch das Polysulfat auf Natriumnitrat. Die Reaction ist wenigstens so langsam, dass während 3 bis 4 Tage nur Spuren freier Salpetersäure beobachtet werden können. 2. Bei höherer Temperatur wird das Nitrat durch Schwefelsäure zersetzt, und die Reaction ist bei einer Temperatur unter

100° beendigt, indem freie Salpetersäure und $NaH_2 . 2 SO_4$ entstehen. 3. Das Trisulfat reagirt bei Temperaturen über 165° auf das Nitrat, wobei die Reactionsproducte wieder freie Salpetersäure und Natriumbisulfat sind. 4. Die Salpetersäure, welche während dieser Phase bei der entsprechenden hohen Temperatur entsteht, wird zersetzt; ihre Dämpfe zeigen beim Ueberdestilliren eine Temperatur von etwa 120 bis 123°. Diese Säure wurde früher als das zweite Hydrat der Salpetersäure, als $(H_2O)_2N_2O_5$ angesehen.

Magnesiumnitrit und Zinknitrit stellt J. Matuschek (Chem. Ind. 1902, 207) durch Umsetzen mit Natriumnitrit her.

Zur Analyse des Natriumnitrits macht G. Lunge (Z. angew. 1902, 169) Bemerkungen. — Derselbe (das. S. 1) zeigt, dass Brucin nur auf Salpetersäure, nicht auf salpetrige Säure reagirt und dass, wenn man eine Brucinreaction bei einem salpetersäurefreien Nitrit bekommt, dies daran liegt, dass sich bei der Manipulation selbst aus der salpetrigen Säure Salpetersäure bildet.

Die Explosion einer mit Stickoxydul gefüllten Bombe bespricht A. Lange (Z. angew. 1902, 1126).

Nitrate aus atmosphärischem Stickstoff gewinnt die Amospheric Products Comp. an den Niagarafällen (Electr. World 40, 159). Einer Reihe Contacte mit vorgeschalteten Drosselspulen ist ein Rad mit ebenso viel Speichen gegenübergestellt. Die Spulen und die Speichen sind in einen Gleichstrom eingeschaltet, so dass zwischen beiden ein Spannungsunterschied von 10 000 V. besteht. Die Entfernung zwischen Contacten und Speichen ist so genommen, dass bei jedem Vorübergange beider vor einander ein Funken überspringt, sogleich aber auch wieder erlischt, da einmal die Drosselspulen einem zu starken Anwachsen des Stromes vorbeugen, sodann aber auch durch die rasche Bewegung der Lichtbogen sofort nach seinem Entstehen wieder abgerissen wird. Bei 500 Umdrehungen der Welle in 1 Min. wurden 414 000 Unterbrechungen beobachtet. Contacte und Speichen umgibt ein Cylinder, durch welchen Luft getrieben wird, die, mit 2,5 Proc. Stickstoffoxyden versehen, wieder austritt. Durch Berührung mit Wasser bildet sich daraus Salpeter- oder salpetrige Säure und durch folgendes Einleiten in Kali- oder Natronlauge die entsprechende Alkaliverbindung.

Die Darstellung von Stickstoff aus Ammoniumnitrit bespricht G. v. Knorre (Chem. Ind. 1902, 531) und Blanchard (Z. phys. 1902, 681).

## Sprengstoffe.

Zur Haltbarmachung von Nitrocellulose wäscht man uach O. R. Schulz (D. R. P. Nr. 133 954) die frisch nitrirte Nitrocellulose in der üblichen Weise mit kaltem Wasser, bis die von der Nitrirung herrührendeu freien Säuren entfernt sind. Hierauf bringt man die faserige, gekörnte oder gemahlene Nitrocellulose gleichzeitig mit

dem Mehrfachen ihres Gewichts an Wasser in einen Druckkessel, in welchem sie beispielsweise 6 Stunden auf eine Temperatur von 135°, entsprechend einem Ueberdrucke von etwa 3 Atm. erhitzt wird. Schliesslich wird die Nitrocellulose kalt nachgewaschen, um die gebildeten Zersetzungsproducte der nicht haltbaren Substanzen zu beseitigen. Eine genügende Haltbarkeit erreicht man auch bei niedriger Temperatur und entsprechend geringem Ueberdrucke, wenn man längere Zeit erhitzt. Erhöht man umgekehrt den Ueberdruck auf etwa fünf und mehr Atmosphären, so wird die Haltbarmachung beschleunigt, und es zerfällt gleichzeitig die faserige, gekörnte oder gemahlene Nitrocellulose unter feinster Zertheilung und gewinnt dadurch eine Form, welche sich für die Zwecke der Pulverfabrikation besonders eignet. — Eine so behandelte Nitrocellulose zeigt den gleichen Grad der Haltbarkeit, welcher nach bisherigen Verfahren erreicht werden konnte; dagegen beträgt die Dauer der Behandlung und der Aufwand an Waschwasser nur etwa den zwanzigsten bis fünfzigsten Theil der gegenwärtig erforderlichen Zeit bez. Waschflüssigkeit.

Herstellung eines rauchschwachen Schiesspulvers. Nach Schmidt & Büttner (D. R. P. Nr. 130 523) wird pulverförmige Nitrocellulose (z. B. 2 k) mit Stärke (z. B. 1 k) trocken oder in mittels Wasser gequelltem Zustande vermischt, in letzterem Falle getrocknet, und dies Gemisch dann unter sehr guter Kühlung und ganz allmählich in stärkste Salpetersäure eingetragen (z. B. 10 k). Es entsteht dadurch eine zähe, durchscheinend werdende Paste, da die durch die Einwirkung der Salpetersäure gebildete Nitrostärke lösend auf die suspendirte Nitrocellulose einwirkt. Nachdem diese Einwirkung den erwünschten Grad erreicht hat und vollständige Kühlung der ganzen Masse eingetreten ist, wird je nach gegebenem Fall Schwefelsäure oder viel Wasser zugefügt; das hierdurch ausgefällte Product verliert sofort seine Knetbarkeit und erstarrt zu einer spröden Masse, welche dann zerkleinert, nach allgemein gebräuchlichen Methoden entsäuert und unter eventuellem Zusatz von Sauerstoffsalzen gekörnt wird. — Die zähe Beschaffenheit dieses Nitrokörpergemisches während des Nitrirprocesses ergibt die wichtige Möglichkeit, dass man dieselbe sogleich zur Kornformgewinnung benutzen kann, besonders wenn es gilt, die lösende Einwirkung der Nitrostärke auf die beigefügte Nitrocellulose etwas zu beschränken und so ein etwas brisanteres Product als das vorstehend beschriebene zu erhalten. Man verfährt dann in der Art, dass man die zu verwendende Stärke zunächst verkleistert und dabei so viel Wasser verwendet, dass nach Mischung mit der Nitrocellulose ein steifer Teig entsteht, der sich durch Siebe körnen lässt. Diese Körner werden scharf getrocknet und dann in stärkste Salpetersäure unter guter Kühlung eingetragen; dieser Salpetersäure wird aber gleichzeitig etwas Schwefelsäure hinzugefügt, damit die Körner nicht zu scharf zusammenballen können, aber nur so viel, als das zu erzielende Product die Behandlung mit Schwefelsäure verträgt. Die Menge des anzuwendenden Schwefelsäurezusatzes richtet sich dabei sehr nach

den herrschenden Temperaturverhältnissen, besonders nach der Temperatur des zur Verfügung stehenden Kühlwassers. Die so gewonnenen Körner sind porös genug, um eine vollständige Entsäuerung bei schliesslicher Anwendung von Heisswasser und Dampf zu erzielen.

Herstellung eines Sprengstoffes. Nach G. Beneke (D. R. P. Nr. 129 284) wird in die stillstehende Trommel der bisher auf besonderen Vorrichtungen getrocknete, stark hygroskopische Sauerstoffträger, wie Chile-, Ammoniak- oder Kalisalpeter eingeführt und mittels Durchblasens trockener warmer Luft getrocknet. Hierauf werden die kohlenstoffreichen Bestandtheile, wie Harz, Pech u. dgl., sowie die sonstigen zur Sprengstoffherstellung verwandten Materialien in die Trommel hineingeschüttet, welche sodann in Rotation versetzt wird. Während des Rotirens erfolgt die innige Mischung der eingeführten Materialien, worauf nach erfahrungsgemäss festgestellter Zeit die Rotation der Trommel eingestellt wird. In die in Ruhe befindliche Trommel wird durch einen Anschlussstutzen der Trommel heisse Luft oder Gas durch das Gemisch hindurchgeblasen, so dass ein An- oder Umschmelzen der Gemischbestandtheile stattfindet. Nach Verlauf des Schmelzprocesses kann mittels Durchblasens kühler Luft ein Abkühlen und Erhärten des verschmolzenen Gemisches herbeigeführt werden; die Trommel wird hierauf wieder in Rotation versetzt und das stellenweise zu Klumpen verdichtete Material dadurch pulverisirt. Während der einzelnen Arbeitsperioden kann auf übliche Weise durch einen Mantel der Trommel Kühl- oder Heizwasser oder Luft geleitet werden, um die zu erzielende Wirkung nach Belieben verstärken zu können.

Herstellung von Ammoniaksalpetersprengstoffen. Das Verfahren der Sprengstoff-A.-G. Carbonit (D. R. P. Nr. 129 481) zur Herstellung eines Trinitrotoluol und Getreidemehl enthaltenden Ammoniaksalpetersprengstoffes besteht im Wesentlichen darin, dass alle drei Bestandtheile in einer einzigen Operation gemahlen, auf das Innigste gemischt und durch den Kleber des Getreidemehls in der Wärme und bei Gegenwart von Wasser so mit einander verkleistert werden, dass das verkleisterte Mehl das Bindemittel zwischen dem Ammoniaksalpeter einerseits und dem Trinitrotoluol andererseits bildet. Die Herstellung des Sprengstoffes geschieht in der Weise, dass die feingemahlenen Bestandtheile zunächst in der üblichen Weise mechanisch unter einander gemischt werden. Sodann wird die Mischung auf einem Apparat, welcher gestattet, die Masse während des weiteren Mahlens zugleich zu mischen und steigernd zu erwärmen (z. B. einem heizbaren Kollergang oder einem Trockenapparat mit Laufwalze), mit der zum Verkleistern erforderlichen Menge Wasser überbraust und unter Erwärmen und fortwährendem mechanischen Umschaufeln bis zur vollständigen Trockne gemahlen. — Einen gegen schlagende Wetter und Kohlenstaub relativ sicheren Sprengstoff erhält man, wenn man nach obigem Verfahren 8 Th. Trinitrotoluol und 86 Th. Ammoniaksalpeter mit 6 Th. Getreidemehl, dem 7 Th. Wasser hinzugefügt werden, verkleistert. — Durch das Verfahren wird erreicht,

dass der fertige Sprengstoff nicht ein einfaches mechanisches Gemenge darstellt, sondern dass jedes kleinste Theilchen des feinstgemahlenen Sprengstoffes alle drei Bestandtheile in dem richtigen Mischungsverhältniss mit einander verbunden enthält. Es wird durch die Verkleisterung des Mehles ein ähnlicher Erfolg erzielt, wie er bei anderen Sprengstoffen durch Zusatz von geschmolzenen organischen Bestandtheilen zum Ammoniaksalpeter zu erreichen versucht worden ist, nur in vollkommener Weise, weil der Mehlkleister beim Trocknen amorph erstarrt und die Bestandtheile fest und sehr innig mit einander verbindet, während fast alle organischen Körper krystallinisch erstarren und dadurch statt einer festen Verbindung der einzelnen Sprengstoffcomponenten eine lose Nebeneinanderlagerung derselben stattfindet, wie dies auch das Mikroskop zeigt. Ferner wird der Sprengstoff wesentlich verdichtet, was wichtig und bedeutungsvoll ist.

Sprengstoffe will M. Bielefeld (D. R. P. Nr. 132 166) mit Zusatz von Aluminiumverbindungen, welche Nitrogruppen im Molecül enthalten, insbesondere von Aluminiumpikrat und Aluminiumnitrokresylat wettersicherer und sprengkräftiger machen. Als zweckmässig hat sich ein Zusatz von 10 bis 15 Proc. der genannten Verbindungen erwiesen. Während beispielsweise ein Wetter- oder ein Gelatinedynamit mit 10 Proc. Aluminiumnitrat im Bleicylinder bei 15 g Ladegewicht 805 cc durchschnittliche Ausbauchung ergibt, steigert sich letztere bei Zusatz von 15 Proc. Aluminiumpikrat oder Nitrokresylat auf 941 cc, während andererseits die Wettersicherheit nicht geringer ist als bei dem Zusatz des Aluminiumnitrats.

Mit Längs- oder Querkanälen versehener stangenförmiger Pulverkörper von E. Gathmann (D. R. P. Nr. 127 968) ist gekennzeichnet durch Einschnitte oder Aussparungen, welche jene Kanäle durchbrechen und dieselben stellenweise frei legen, zum Zweck, dadurch die Druckspannungen der Gase auszugleichen bez. den Verbrennungsvorgang gleichmässig zu gestalten.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 135 102) sind jene Einschnitte oder Aussparungen so versetzt zu einander angeordnet, dass sämmtliche Kanäle von je zwei Einschnitten oder Aussparungen durchbrochen bez. freigelegt werden, zum Zweck, die Längskanäle auf die ganze Querschnittfläche des Pulverkörpers vertheilen und deren Anzahl erhöhen zu können.

Mischmaschine für Sprengstoffe von J. C. Schrader (D. R. P. Nr. 136 864) ist dadurch gekennzeichnet, dass die die Rührblätter bez. Mischflügel tragenden Wellen derart drehbar und verschiebbar gelagert sind, dass bei gefahrbringendem Widerstand des Mischmaterials die Rührwellen durch das gegen die Rührflügel wirkende Mischmaterial angehoben werden.

Fertigform zum Zusammenpressen von Schiessbaumwolle in Blöcke zwecks Herstellung von Ladungen und Patronen von A. Hollings (D. R. P. Nr. 126 974) ist dadurch gekennzeichnet,

dass dieselbe aus einem Aussenrohr mit kegelförmiger Bohrung, einer gegen diese Bohrung sich anlegenden, in Längsrichtung getheilten kegelförmigen Muffe und einer ebenfalls in Längsrichtung getheilten Ausfütterung zusammengesetzt ist, bei welcher Anordnung, zwecks allseitiger Abführung von Wasser aus der Masse beim Pressvorgange, in den einzelnen Theilen der Fertigform ringförmige, radiale und in Längsrichtung verlaufende Kanäle im Anschluss an ein gemeinsames Ableitungsrohr für das ausgepresste Wasser vorgesehen sind.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 129 329) wird zur Verhütung des Eindringens von Masse zwischen den Presskolben und die Seitenwandung der Form Druckwasser aus dem Inneren des Presskolbens nach aussen und zwischen Presskolbenumfläche und Formwandung geleitet, zum Zweck, eine Erhitzung der Masse durch Reibung zu verhindern.

Form der die Pulverladungen bildenden Elemente. Nach Société de dynamite Nobel (D. R. P. Nr. 129 328) wird die Ladung aus einem oder mehreren Pulverblättern von einer passenden Dicke gebildet, die mit Rücksicht auf das Resultat, welches man für die Verbrennung der Ladung erreichen will, in verschiedene Formen verschnitten sind. Jedes Blatt zeigt, nachdem es ausgeschnitten ist, das Aussehen eines Kammes, dessen Zähne eine grössere oder geringere Länge, eine grössere oder geringere Breite haben können und die durch grössere oder geringere Zwischenräume von einander getrennt werden.

Verfahren zur Darstellung eines für die Fabrikation von rauchlosem Schiesspulver geeigneten Colloids. Nach J. B. Bernadon (D. R. P. Nr. 127 143) wurde bisher bei der Herstellung von rauchlosen Schiesspulvern die unlösliche Nitrocellulose in Aceton colloidirt oder in bestimmten anderen Lösungsmitteln, in denen sie sich leicht bei gewöhnlicher Lufttemperatur löst. Derartige Colloide sind aber, weil sehr brüchig, zur Anwendung als rauchloses Schiesspulver ungeeignet, da sie unregelmässige Kaliberdrucke beim Abfeuern eines Geschützes erzeugen. Um diese Uebelstände, welche ihren Grund hauptsächlich in einer ungenügenden Trocknung der Colloide haben, zu vermeiden, wird die unlösliche Nitrocellulose (etwa von der Zusammensetzung $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$) mit Aether gemischt und zwecks Colloidirung einer unterhalb des Gefrierpunktes von Aethylalkohol von 95 Proc. liegenden Temperatur ausgesetzt.

Glühzünder für Sprengminen. Um nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 127 142) bei der Herstellung von elektrischen Glühzündern die verschiedenen Arbeitsphasen, wie das Abbiegen der Kupferdrähte von einander, Anlöthen des Platindrahtes u. s. w. zu vermeiden, werden die Zünder, d. h. die Zuleitungsdrähte und der eigentliche Glühdraht, aus einem Stück hergestellt. Dies geschieht in der Weise, dass der zu verwendende, besponnene Draht, welcher aus Eisen oder sonstigem passenden Material besteht, mittels einer Schablone umgebogen, dann die gebogene von der Isolation befreite Stelle so dünn

wie nöthig flach gestanzt und hierauf die richtige Breite des Glühdrahtes vermittels einer Schnittpresse hergestellt wird. Dieses Verfahren ermöglicht eine maschinelle Massenfabrikation, bei welcher die Glühzünder vollkommen gleichmässig hergestellt werden.

Zur Geschichte des rauchlosen Pulvers macht Wilda (Verh. Gewerbfl. 1902, 268) Bemerkungen.

Chloratsprengstoffe nach Street (Mém. poudres 11, 22). Von der „Commission des substances explosives" wurden folgende Pulversorten untersucht:

| | Type 60 | Type 41 |
|---|---|---|
| Kaliumchlorat | 80 | 80 |
| Mononitronaphtalin | 12 | 12 |
| Ricinusöl | 6 | 8 |
| Pikrinsäure | 2 | — |

Die Vermischung erfolgt in zwei doppelwandigen Behältern aus emaillirtem Gusseisen. In den Zwischenräumen zwischen den Wandungen befindet sich durch Dampf erhitztes Wasser. Der auf 70° erhitzte Behälter dient zur Lösung von Mononitronaphtalin (für Type 41) bez. Mononitronaphtalin und Pikrinsäure (für Type 60) in Ricinusöl. Der zweite auf 55 bis 60° erhitzte Behälter dient zur Vermischung von pulverförmigem Chlorat mit der erwähnten Mischung. Das Chlorat befindet sich in einem verschlossenen Behälter und wird portionsweise zugegeben. Man rührt so lange mit einem Holzspatel um, bis jeder weisse Punkt verschwunden ist. Die entleerte Masse wird mit einem Löffel mit der Hand auf einem Tisch mit emaillirtem Basalt ausgebreitet und, wenn sie nur noch eine Temperatur von 30 bis 35° hat, in dünne Schichten ausgebreitet und mit einer Holzwalze zermahlen. Das Product wird durch ein Sieb mit Oeffnungen von 0,6 mm gesiebt. Der zu grobe Theil wird von Neuem nach nochmaligem Erhitzen mit dem folgenden Zusatz zerkleinert. Die Kraft der Sprengstoffe Street ist 1,9, wenn Schwarzpulver als Einheit genommen wird. Im Bohrloch nähert sich Type 41 dem Bergwerkssprengstoff Type P, die Type 60 dem Dynamit 1. Die Beschaffenheit des Mononitronaphtalins, die Feinheit des Chloratpulvers, die Korngrösse des Sprengstoffes haben wenig Einfluss. Versuche über die Detonationsübertragung zeigten, dass dieselbe in einer Entfernung von 4 cm zwischen zwei Patronen eintrat, in einer Entfernung von 6 cm dagegen nicht. Versuche über die Empfindlichkeit gegen Schlag ergaben, dass die Entzündung auch auf die nicht vom Schlage getroffenen Theile des Sprengstoffes übertragen wurde. Type 41 war weniger empfindlich als Type 60. Bei der Entzündung in freier Luft entzündet sich Type 41 nur schwierig und lischt häufig aus, selbst wenn er wiederholt getrocknet wurde. Type 60 brennt regelmässig. Die Lagerung während 8 Monate ergab keine Veränderungen.

Sprengstoff „Pyrodialyt" der Société d'Electrochimie besteht nach dem Bericht der Commission des substances explosives (Mém. poudr. 11, 53) aus:

| | |
|---|---|
| Kaliumchlorat | 85 |
| Harz | 15 |

Die Kraft des Pyrodialyts ist mit Schwarzpulver als Einheit verglichen 1,74 (die Sprengstoffe Street zeigen die Kraft 1,9). Im Bohrloch ist Pyrodialyt den Street'schen Sprengstoffen unterlegen. Pyrodialyt brennt an freier Luft nur schwierig. Hinsichtlich der Brisanz ist der Sprengstoff nicht den Street'schen Sprengstoffen gleichwerthig.

Prüfung eines neuen patentirten Sprengstoffes der Société française des explosifs. Nach dem Berichte der Commission des substances explosives (Mém. poudr. 11, 49) hatte der untersuchte Sprengstoff „Grisoutine gomme" die folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Nitroglycerin | 30 |
| Lösliche Schiessbaumwolle | 1 |
| Terpentinöl | 4 |
| Salpeter | 40 |
| Magnesiumsulfat | 24 |
| Natriumcarbonat | 1 |

Der Sprengstoff schwitzt nicht in anormaler Weise aus, verändert sich aber leicht durch Feuchtigkeit und ist bei 40° wenig beständig. Aus diesen Gründen ist die Fabrikation untersagt worden. (Z. angew. 1902, 155.)

Einfluss der Feuchtigkeit auf Sprengkapseln bespricht M. Rinesch (Oesterr. Bergh. 1902, 549).

Untersuchung der Sprengstoffe. Nach G. Schmidt (Z. angew. 1902, 119) wird in der Dynamitfabrik „Carbonit" der durch die Explosionsgeschwindigkeit erzeugte Gasdruck in einem Druckmesser gemessen, in welchem Mengen von 100 bis 200 g brisanter Sprengstoffe und bis zu $1^1/_2$ k Pulver zur Explosion gebracht werden können. Der Druck wirkt auf den Kolben eines Indicators, welcher auf einer, mit bestimmbarer Geschwindigkeit gedrehten Scheibtrommel ein Diagramm aufzeichnet. Die Explosionskammer wird vor dem Versuch avacuirt, so dass der Sprengstoff entsprechend den Verhältnissen im Bohrloch, ohne Zutritt von atmosph. Luft zur Explosion kommt. Dadurch, dass bei gleichem Inhalt der Explosionskammer mit den verschiedenen Kammernoberflächen gearbeitet wurde, konnte die abkühlende Wirkung der Oberfläche eliminirt werden. Die bei gleichen Lademengen und gleichem Kammervolumen, aber verschiedenen inneren Oberflächen erhaltenen Drucke, graphisch aufgetragen, liegen in einer Linie. Nach Elimination der Oberflächenwirkung verhalten sich die Drucke wie die Lademengen und umgekehrt wie die Kammergrössen. Der Druckmesser gestattet, da die Explosionsgase von grossen Mengen eingeschlossen bleiben, eine bequeme Schwadenanalyse der Explosionsgase. Die Kenntniss der Detonationsgeschwindigkeit ist für die Beurtheilung eines Sprengstoffes ebenfalls ausserordentlich werthvoll, da die Eigenschaften der Spreng-

stoffe im Wesentlichen durch Gasdruck und Explosionsgase charakterisirt werden. Es wurde nun ein Explosionscalorimeter construirt, welches gestattet, bis zu 100 g brisanter Sprengstoffe im Vacuum zur Explosion zu bringen. Die mit diesem Explosionscalorimeter erhaltenen Resultate sind sehr gleichmässig und geben vorzügliche Aufschlüsse über die Explosionswärmen der Sprengstoffe.

Untersuchungsverfahren für Sprengstoffe. C. E. Bichel (Z. Bergh. 1902, 669) beschreibt ausführlich Versuche der Sprengstoff-A.-G. Carbonit; hier möge nur folgende Tabelle angeführt werden: siehe S. 370 und 371.

## Phosphate und künstliche Düngemittel.

Zur Herstellung eines Düngemittels aus Thomasphosphatmehl, Roh- oder Superphosphaten und Ammonsalzen oder ammonsalzhaltigen Düngemischungen empfiehlt W. O. Luther (D. R. P. Nr. 129 034) den Zusatz von Pressschlamm der Zuckerfabriken in Form eines trockenen Pulvers, zu dem Zwecke, Ammoniakverluste zu vermeiden bei gleichzeitiger Ausnutzung des Düngewerthes des Zusatzmittels.

Zur Herstellung von basischem Superphosphat für Düngezwecke vermischt J. Hughes (D. R. P. Nr. 130 074) das gewöhnliche saure Superphosphat mit so viel fein gepulvertem gelöschten Kalk, dass das Gemisch ausgesprochen alkalische Reaction zeigt. Hierdurch wird die im Superphosphat enthaltene freie Phosphorsäure und das Monocalciumphosphat in Dicalciumphosphat übergeführt, welches in einer kalten Lösung von 1 Th. Citronensäure in 1000 Th. Wasser leicht löslich ist. Das basische Superphosphat lässt sich als vollkommen trockenes Pulver mit einer Düngerstreumaschine ohne Verstopfung der Maschine gleichmässig auf dem Acker vertheilen und eignet sich für sauren oder kalkarmen Boden. (Vgl. jedoch S. 372.)

Zur Verhütung bez. Verlangsamung des Auftretens von Siliciumfluoriddämpfen beim Aufschliessen von Phosphaten mittels Schwefelsäure fügen Gebr. Douglas (D. R. P. Nr. 127 087) bei Anwendung von Schwefelsäure von etwa 54 bis 60° Bé. Natrium-, Ammonium- oder Kaliumsulfat hinzu. — Versuche ergaben, dass man durch Zusatz von Alkalisalzen zu dem Gemisch von Phosphat und Schwefelsäure im Stande ist, die Entwickelung von Siliciumfluoriddämpfen zu verlangsamen oder ganz aufzuhalten. Allerdings wird die Reactionstemperatur herabgedrückt. Dies ist aber nicht allein der Grund des verminderten Auftretens der Fluorkieselgase, denn sie treten bei Anwendung hinreichender Mengen von Bisulfat auch nicht bei den Temperaturen ein, bei welchen die Aufschliessung der Phosphorite gewöhnlich stattfindet. Von Bedeutung für den vorliegenden Fall sind ausser Natrium- und Ammoniumsulfaten noch die Kaliumsulfate, während die Wirkung anderer Salze minder wichtig ist.

| Name des Sprengstoffes | Chemische Zusammensetzung des Sprengstoffes | Form des Sprengstoffes | Grösste erreichbare Ladedichte | 1 k Sprengstoff nimmt einen Raum ein von *l* |
|---|---|---|---|---|
| Sprengpulver | 75 Proc. Salpeter, 13 Proc. Kohle, 12 Proc. Schwefel | grobe Körner polirt | 1,04 | 0,961 |
| Sprenggelatine | 92 Proc. Nitroglycerin, 8 Proc. Collodiumwolle | gummiartig | 1,63 | 0,614 |
| 75proc. Guhr-Dynamit | 75 Proc. Nitroglycerin, 25 Proc. Guhr | trocken, teigartig | 1,58 | 0,633 |
| 65proc. Gelatine-Dynamit | 63 $^1/_2$ Proc. Nitroglycerin, 1 $^1/_2$ Proc. Collod. Wolle, 27 Proc. Natronsalpeter, 8 Proc. Holzmehl | knetbar | 1,67 | 0,599 |
| Donarit | 80 Proc. Ammonsalpeter, 12 Proc. Trinitrotoluol, 3,8 Proc. Nitroglycerin, 0,2 Proc. Collod. Wolle, 4 Proc. Mehl | trocken, pulverig | 1,31 | 0,763 |
| Ammoncarbonit I | 4,5 Proc. Stärkemehl, 80,3 Proc. Ammonsalpeter, 5 Proc. Kalisalpeter, 4 Proc. Nitroglycerin, 0,2 Proc. Collod. Wolle, 6 Proc. Kohlenstaub | wie feuchter Sand | 1,11 | 0,900 |
| Ammoncarbonit | 82 Proc. Ammonsalpeter, 10 Proc. Kalisalpeter, 4 Proc. Mehl, 4 Proc. gelat. Oel | wie feuchter Sand | 1,19 | 0,840 |
| Thunderite | 92 Proc. Ammonsalpeter, 4 Proc. Mehl, 4 Proc. Trinitrotoluol | trocken, pulverig | 1,07 | 0,935 |
| Carbonit II | 30 Proc. Nitroglycerin, 24 $^1/_2$ Proc. Natronsalpeter, 40 $^1/_2$ Proc. Mehl, 5 Proc. Kaliumbichromat | bröckelig, plastisch | 1,49 | 0,671 |
| Carbonit I | 25 Proc. Nitroglycerin, 30 $^1/_2$ Proc. Natronsalpeter, 39 $^1/_2$ Proc. Mehl, 5 Proc. Kaliumbichromat | bröckelig, plastisch | 1,55 | 0,645 |
| Kohlencarbonit | 25 Proc. Nitroglycerin, 34 Proc. Kalisalpeter, 38 $^1/_2$ Proc. Mehl, 1 Proc. Barytsalpeter, 1 Proc. Lohmehl, $^1/_2$ Proc. Soda | bröckelig, plastisch | 1,42 | 0,704 |
| Carbonite | 25 Proc. Nitroglycerin, 30 $^1/_2$ Proc. Kalisalpeter, 4 Proc. Barytsalpeter, 40 Proc. Lohmehl, $^1/_2$ Proc. Soda | bröckelig, weich | 1,08 | 0,926 |

| 1000 g Sprengstoff entwickeln gasförmige Stoffe | Auf 1 l eingenommenen Raum entfallen gasförmige Stoffe | Anzahl der Calorien, welche 1 k Sprengstoff entwickelt | Druck einer Patrone von 100 g in 15 l-Kammer nach Ausschaltung der Einwirkung der Oberfläche | Ausbauchung des Trauzl'schen Bleiblockes, Ladung 10 g Durchmesser und Höhe des Blockes 20 cm | Detonationsgeschwindigkeit m in der Secunde | Dauer der Stichflamme von 100 g Sprengstoff 1/1000 Secunde | Länge der Stichflamme von 100 g Sprengstoff | 7 Proc. Schlagwettergemisch mit aufgewirbeltem Kohlenstaub werden gezündet von |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| l | l | | k | cc | | | mm | g |
| 386 | 401 | 574 | 18,7 | ohne Resultat | 2 bis 300 | 77 | 110 | 5 |
| 851 | 1386 | 1422 | 70,4 | 650 | 7700 | 9,72 | 224 | 5 |
| 536 | 847 | 1170 | 48,2 | 520 | 6818 | 8,31 | 228 | 5 |
| 487 | 813 | 1321 | 55,4 | 560 | 6210 | 1,23 | 150 | 5 |
| 1023 | 1341 | 836 | 48,7 | 500 | 3930 eingeschlossen 4137 | 0,40 | 69 | 130 |
| 922 | 1024 | 850 | 46,8 | 470 | 1753 eingeschlossen 3195 | 0,32 | 56 | 300 |
| 930 | 1107 | 757 | 42,25 | 380 | 1649 eingeschlossen 3094 | 0,28 | 51 | 500 |
| 1021 | 1092 | 777 | 38,0 | 310 | 2137 eingeschlossen 3654 | 0,33 | 43 | 150 |
| 746 | 1112 | 602 | 34,7 | 300 | 2472 | 0,53 | 48 | 900 |
| 773 | 1198 | 601 | 32,4 | 290 | 3042 | 0,47 | 45 | 1000 |
| 816 | 1160 | 506 | 31,0 | 270 | 2700 | 0,31 | 41 | 1100 |
| 729 | 783 | 576 | 26,6 | 265 | 2443 | 0,33 | 40 | über 1100 |

Düngemittel aus Sulfitzellstoffablauge und Thomasphosphatschlackenmehl. Nach O. Arlt (D. R. P. Nr. 128213) dickt man die bisher werthlose Ablauge vom Sulfitverfahren der Zellstofffabriken bis zum Sirup (auf etwa 25° B.) ein und vermischt sie mit etwa der gleichen Menge Thomasphosphatschlackenmehl zu einer trockenen Masse. Die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure des Thomasmehles wird hierbei bis fast zum Maximum gesteigert, z. B. von 73 auf 98 Proc.

Zur Aufschliessung von Feldspath erhitzt J. G. A. Rhodin (D.R.P. Nr. 125490) 10 Th. Feldspath (Orthoklas), 4 Th. Aetzkalk oder eine äquivalente Menge Calciumcarbonat und 4 Th. Chlornatrium, alle Bestandtheile in fein gepulvertem Zustande, z. B. in einem Gebläseofen 2 bis 4 Stunden auf 850 bis 900°, wobei das Gemisch nicht schmelzen darf. Hierdurch werden etwa $^3/_4$ der 9 Proc. Kali des Feldspaths wasserlöslich. Man kann die pulverförmige Mischung direct als Kunstdünger verwenden oder mit Schwefelsäure oder anderen Säuren auf lösliche Kalisalze verarbeiten.

Düngungsversuche mit verschiedenen Phosphaten ergaben nach O. Kellner (Chemzg. 1902, 8), dass der Ertrag durch Zugabe von Kalk vermindert wurde. Es war z. B. ein schwach bindiger Lehmboden mit einem Gehalt von nur 1,91 Proc. Humus und 0,03 Proc. kohlensaurem Kalk verwendet. Die Vegetationsgefässe waren im Herbst mit Roggen bestellt worden, der aber zum Theil auswinterte, weshalb im Frühjahr an seine Stelle Sommerroggen gesät wurde. Ein Theil der Gefässe hatte eine Zugabe von 10 g gefälltem kohlensauren Kalk erhalten, der andere nicht. Die Mehrerträge an Trockensubstauz, welche durch je 1 g Phosphorsäure erzielt wurden, betrugen:

| | Einfache Phosphatgabe | | Doppelte Phosphatgabe | |
|---|---|---|---|---|
| | Mit Kalk | Ohne Kalk | Mit Kalk | Ohne Kalk |
| Wasserlösliche $P_2O_5$ . . . . . . | 90,8 g | 85,2 g | 60,4 g | 52,4 g |
| Citronensäurelösliche $P_2O_5$ (Thomasmehl) | 85,6 g | 86,4 g | 61,6 g | 53,2 g |
| Knochenmehl-Phosphorsäure im Durchschnitt von 10 Versuchsreihen . . | 17,3 g | 51,4 g | 13,4 g | 33,5 g |

Der Kalk hat also hier die Wirkung der Knochenmehlphosphorsäure um rund 67 Proc. herabgedrückt und auch die Wirkung der Bodenphosphorsäure ungünstig beeinflusst, indem von den nicht mit Phosphorsäure gedüngten Gefässen ohne Kalkzugabe 20,2 g, mit Kalkzugabe nur 13,7 g Trockensubstanz geerntet wurden. In allen diesen Versuchen war der Roggen in der Blüthe geschnitten worden. — Eine zweite Reihe von Versuchen war im Frühjahr angesetzt worden, wobei ein humusreicher, kalkarmer, feinsandiger Lehmboden und weisser Senf als Versuchspflanze benutzt wurden. An kohlensaurem Kalk wurde einer Abtheilung der Versuche 15, einer zweiten 30 g gegeben, während eine Abtheilung ohne Kalkzufuhr blieb. Die Ernte erfolgte, als der Senf

in voller Blüthe stand. Die Mehrerträge an wasserfreier Substanz, welche durch je 1 g in der Düngung zugeführter Phosphorsäure erhalten wurden, betrugen pro Gefäss (6 k Erde):

| | Ohne Kalk | Mit 15 g Kalk | Mit 30 g Kalk |
|---|---|---|---|
| Wasserlösliche $P_2O_5$ (Superphosphat) . . | 119,2 g | 83,6 g | 80,8 g |
| Citronensäurelösliche $P_2O_5$ (Thomasmehl) . | 114,0 g | 98,0 g | 98,0 g |
| Knochenmehl-$P_2O_5$, Durchschnitt dreier Versuche . . . . . . . . . . . | 46,3 g | 35,4 g | 23,5 g |

Phosphatdüngung. Nach C. v. Seelhorst (J. Landw. 50, 167) hat der Feuchtigkeitsgehalt des Bodens keinen Einfluss auf die Wirksamkeit der Knochenmehlphosphorsäure. Die Wirksamkeit der Thomasmehl- und Superphosphat-Phosphorsäure wird aber durch die Grösse des Wassergehaltes des Bodens beeinflusst.

Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasphosphatmehlen nach der Molybdänmethode. Nach H. Neubauer (Z. angew. 1902, 1133) hat die früher verwandte Molybdänlösung Vorzüge vor der Wagner'schen. — Bestimmung der freien Säure in Superphosphat bespricht J. Ostersetzer. (Chem. N. 85, 195).

Düngungsversuche, welche im J. 1901 in Niederösterreich ausgeführt wurden, bespricht O. Reitmair (Z. landw. Vers. Oesterreich 1902, Sonderabdr.).

Die Zerstörung der Platintiegel bei Phosphatanalysen erklärt W. C. Heräus (Z. angew. 1902, 917) durch Reduction von $Mg_2P_2O_7$ und Bildung von Phosphorplatin.

Bestimmung des Kalis in Düngesalzen bespricht M. Passon (Z. angew. 1902, 1263).

Vergleichende Stickstoffbestimmungen der landwirthschaftlichen Versuchsstationen bespricht O. Kellner (Landw. Vers. 57, 297). 1. Verbandsmethode: Zur Aufschliessung der zu untersuchenden Probe ist eine conc. Schwefelsäure zu verwenden, welche im Liter 200 g Phosphorsäureanhydrid enthält, und ferner ist dem Aufschliessungsgemische bei jeder Bestimmung 1 Tropfen (etwa 1 g) Quecksilber zuzusetzen; die Aufschliessdauer soll 3 Std. betragen. 2. Gunning-Atterberg'sche Aenderung des Kjeldahl'schen Verfahrens: 1 bis 2 g der Probe werden mit 20 cc stickstofffreier conc. Schwefelsäure unter Zusatz von etwa 1 g Quecksilber bis zur Auflösung erhitzt, was in ungefähr 15 Min. erreicht ist; darauf werden 15 bis 18 g Kaliumsulfat zugegeben, und die Mischung wird weiter gekocht; nach eingetretener Farblosigkeit wird das Erhitzen noch weitere 15 Min. fortgesetzt. Die aufgeschlossene Masse wird nach etwa 10 Min. langem Stehen mit Wasser verdünnt. Bei Substanzen, welche nicht schäumen, kann das Kaliumsulfat gleich zu Anfang zugegeben werden. — An der Prüfung haben sich 7 Versuchsstationen betheiligt. Aus den mitgetheilten Analysen geht hervor, dass die Gunning'sche Modification um ein Geringes höhere Resultate als die Verbandsmethode liefert, dass dieselbe ebenso zuver-

lässig wie die vom Verbande bisher befolgte Methode der Stickstoffbestimmung ist.

Herstellung von Fischguano. J. Carstairs (D. R. P. Nr. 131 962) benutzt zur Entfettung Mischungen von einem Fettlösungsmittel wie Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether mit Aethyl- oder Methylalkohol mit oder ohne Zusatz einer geringen Menge Aceton, z. B. vortheilhaft eine Mischung von 80 bis 85 Th. Benzin, 12 bis 15 Th. Methylalkohol und 3 bis 5 Th. Aceton, indem man diese Mischung in Dampfform in einer Reihe von Extractionsgefässen auf getrocknete und zerkleinerte Fische einwirken lässt. Der Alkohol macht die sonst gallertartigen Eiweisskörper des Fischfleisches spröde, so dass die entfetteten Fische leichter gemahlen werden können, und das Aceton erhöht das Lösungsvermögen der Fettlösungsmittel bedeutend, obgleich es an sich nur wenige Lösungskraft für thierische Fette besitzt.

Apparat zum Aufschliessen und Trocknen thierischer Abfallstoffe von M. Richter (D. R. P. Nr. 132 165) ist gekennzeichnet durch eine zum Auslaufe schräg ansteigende Aufschliesspfanne mit fördernd wirkendem Rührwerk auf einem ebenfalls schräg gelagerten Abdampf- oder Trockencylinder, in der Art, dass die schräge Lagerung der Aufschliesspfanne verzögernd, die schräge Lagerung des Abdampfcylinders dagegen fördernd auf die Entleerung ihres Inhaltes wirken.

Verfahren zur Züchtung von Leguminose-Bakteroïden von R. Hartleb (D. R. P. Nr. 127 944) besteht darin, dass man Nährlösungen verwendet, welche ausser Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen saure phosphorsaure Salze enthalten.

Assimilation des freien Stickstoffs durch Bakterien. Nach M. W. Beijerinck und A. van Delden (C. Bakt. 1902, 1) bewirkt Azotobakter chroococcum Bindung von atmosphärischem Stickstoff nicht in Reinculturen, vielmehr beruht der Vorgang auf Symbiose mit anderen Arten. Als solche fanden sich Sporenbildner aus der Gattung Granulobakter, ferner nicht sporenbildende Arten, besonders Aërobakter aërogenes uud Bacillus radiobakter. Sämmtliche Arten der Gattung Granulobakter besitzen an sich das Vermögen, den freien Stickstoff zu binden, doch tritt dasselbe bei Symbiose mit Chroococcum weit stärker hervor. Bei Aërogenes und Radiobakter konnte das Bindungsvermögen in Reinculturen überhaupt nicht nachgewiesen werden. Es muss aber angenommen werden, dass diese, und nicht Chroococcum, in der Mischcultur die Befähigung zur Bindung des Stickstoffs erlangen. Von Granulobakter genügt die Anwesenheit einer sehr geringen Menge, um ein sehr üppiges Wachsthum von Chroococcum zu bewirken. Es wird daraus geschlossen, dass das erste Product der Assimilation freien Stickstoffes eine Verbindung ist, welche ausserhalb der erzeugenden Bakterien in der Flüssigkeit vorkommt; für Radiobakter und Aërogenes dürfte dasselbe gelten. Das Vermögen, den freien Stickstoff zu binden, geht bei allen Granulobakter-Arten durch fortgesetzte Cultur leicht verloren,

**parallel mit dem Verluste der Mikroaërophilie. Es ist also für die Stickstoffbindung ein bestimmter Accommodationszustand erforderlich, wie ihn die frisch aus der Erde gewonnenen Culturen aufweisen.**

## Calciumcarbid.

Herstellung von Calciumcarbid. **Nach Continentale Hochofengasgesellschaft (D. R. P. Nr. 127311) wird die obere Elektrode *p* (Fig. 135 bis 137) durch einen oberhalb der Transportvorrichtung *d* angeordneten Ofen *x* hindurchgeführt, welcher aus feuerfestem**

Fig. 135.

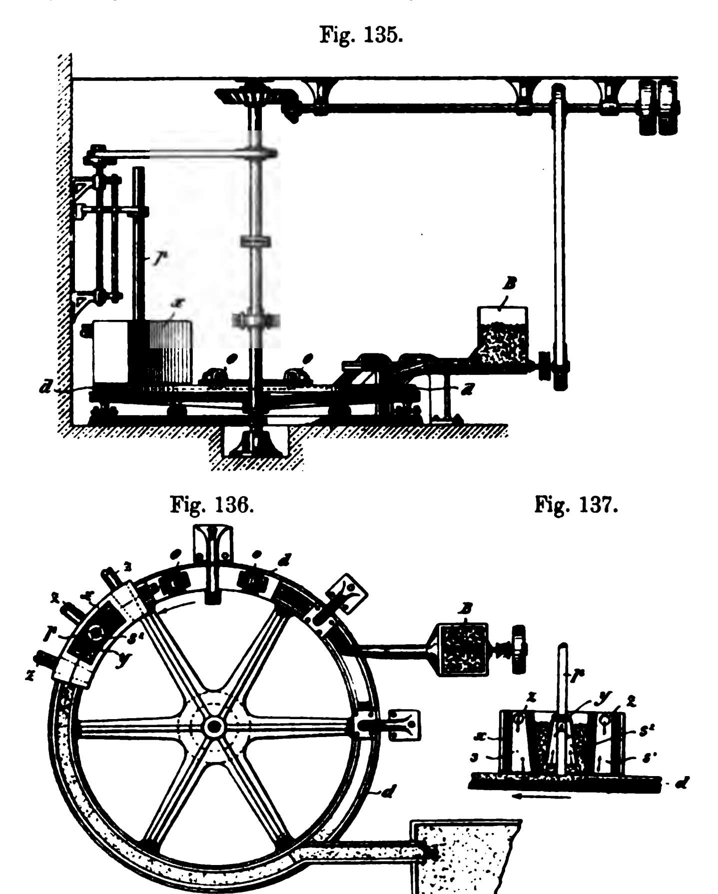


Fig. 136. Fig. 137.

**Material besteht und mit einer Oeffnung *y* zum Hindurchführen der oberen Elektrode versehen ist. In dieser Oeffnung *y* ist ein Gasfänger $s^2$ so angeordnet, dass die beim Schmelzprocess entstehenden kohlenstoff-**

haltigen Gase aufgefangen und durch ein Gasableitungsrohr *z* nach einer beliebigen Verwendungsstelle, z. B. einem Gasmotor fortgeleitet werden können. In dem Ofen *x* sind zu beiden Seiten der Oeffnung *y* noch zwei Gasfänge *s s*[1] angeordnet, um die beim Schmelzprocess ausserdem sich bildenden Wärmegase aufzufangen und durch Ableitungsrohre *z* fortzuleiten. — Die Oeffnung *y* wird mit dem umzuwandelnden Gut angefüllt, welches auf das in der Transportvorrichtung schon zusammengepresste Gut füllt und die Transportvorrichtung derart füllt, dass ein luftdichter Abschluss des Schmelzbogens erzielt wird, wobei der Ofen direct über dem oberen Rand der Transportvorrichtung entsprechend angebracht sein muss. — Die Transportvorrichtung *d* wird aus dem Behälter *B* mit dem umzuwandelnden Gut angefüllt, welches mittels der Walze *o* derart zusammengepresst wird, dass die Transportvorrichtung nach Passiren der Walzen *o* nur bis zu einer gewissen Höhe mit Material angefüllt ist. Der in der Transportvorrichtung freibleibende, über dem zusammengepressten Material befindliche Raum wird beim Vorübergang unterhalb des Ofens *x* aus dem letzteren mit dem umzuwandelnden Gut derart vollgefüllt, dass der Schmelzbogen luftdicht abgeschlossen wird, wobei die sich bildenden Gase in der angegebenen Weise aufgefangen und abgeführt werden.

Verfahren zur Darstellung von Metall- und Metalloidcarbiden mittels Kohlenwasserstoffen von J. d'Orlowsky (D. R. P. Nr. 129 226) ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein in geeigneter Weise mit oder ohne Anwendung von Elektricität aus Metall- bez. Metalloidoxyd durch Reduction gewonnenes Metall bez. Metalloid im geschmolzenen überhitzten Zustande in ein zweckmässig vorgewärmtes geeignetes Kohlenwasserstoffbad unter Luftabschluss einlaufen lässt, zum Zwecke, einerseits mittels der hohen Temperatur der Schmelze den Kohlenwasserstoff in Kohlenstoff und Wasserstoff zu zerlegen und den Kohlenstoff mit dem Metall bez. Metalloid zu Carbid zu verbinden und andererseits das gebildete Carbid mit Kohlenwasserstoff zu sättigen, um es gegen Luftfeuchtigkeit widerstandsfähig zu machen. (Unsinn.)

Zur Herstellung eines Carbidpräparates für Lampen u. dgl. wird nach O. Borck und L. P. Hvüd (D. R. P. Nr. 118 326) ein sog. hygroskopischer Körper, nämlich Chlorcalcium verwendet, und zwar wird das Carbid nicht damit überzogen, sondern das Chlorcalcium wird mit dem Carbid in luftdicht schliessenden Mühlen gut vermahlen, so dass ein Pulver aus einer innigen Mischung von Chlorcalcium und Carbid entsteht. Diese Mischung wird entweder in Büchsen verpackt oder zu Briketts gepresst und mit Stanniolpapier umhüllt oder in sonstiger Weise mit einem schützenden Ueberzuge versehen.

Probenahme von Calciumcarbid bespricht E. Odernheimer (Chemzg. 1902, 703). Nach den Vorschriften für die Probeentnahme nach den Normen des Deutschen Acetylenvereins nehme man aus jeder geöffneten Trommel an zwei Stellen (aus der Mitte und von

oben oder von unten) je eine Probe von Carbid. Befolgt man diese Vorschrift, so wird man in den meisten Fällen ein falsches Resultat erhalten, weil der staubförmige Theil fast ganz unberücksichtigt bleibt; derselbe ist nicht gleichmässig durch die Masse vertheilt, sondern findet sich, da er durch die gröberen Stücke hindurchfällt, vorzugsweise auf dem Boden der Trommeln. Zu grosser Staubgehalt, der natürlich die Acetylenausbeute ungünstig beeinflusst, ist aber gerade sehr häufig der Gegenstand der Reclamationen. Unter Staub versteht man Alles, was durch ein Sieb von 1 qmm lichter Maschenweite hindurchfällt, und der Gehalt an solch feiner Carbidmasse darf 5 Proc. nicht übersteigen. Die Trommeln müssen daher zur Prüfung auf Staubgehalt vollständig entleert werden, was am einfachsten durch Ausschütten auf ein genügend grosses Blech geschieht. Hier schaufelt man den Inhalt rasch durch einander, so dass sich das feine Carbid auf der flach ausgebreiteten Masse möglichst gleichmässig vertheilt, und nimmt dann, wie vorgeschrieben, an zwei Stellen Proben von je etwa 0,5 k mit einer kleinen Handschaufel. Die Vorschrift verlangt, dass jede einzelne Probe im Gesammtgewichte von etwa 1 k in eine Blechbüchse gethan werden soll, welche sogleich zu verlöthen ist. Hat man jedoch 10 bis 20 t Carbid oder noch mehr zu bemustern, so würde, durch die grosse Anzahl der hierzu nothwendigen Büchsen, die Arbeit der Probeentnahme viel zu umständlich, zeitraubend und kostspielig. Ohne die Genauigkeit zu beeinträchtigen, kommt man daher viel rascher und einfacher zum Ziele, wenn man von jeder entleerten Trommel eine etwas grössere Probe entnimmt und alle diese einzelnen Proben sofort in ein bereit stehendes, genügend grosses Gefäss schüttet, wozu sich die zum Aufbewahren des Carbids dienenden, mit Patentverschluss versehenen Blechbehälter sehr gut eignen. Hat man in dieser Weise alle Proben vereinigt, so nimmt man hieraus nach guter Durchmischung wieder eine kleine Durchschnittsprobe, welche dann in eine sofort zu verlöthende Büchse gefüllt wird und nach Vorschrift zu versiegeln ist. Die Vorschrift verlangt ferner, dass aus jeder 10. Trommel eine Probe genommen wird. Dies genügt zwar, wenn es sich um die Untersuchung von grossen Quantitäten, d. h. um mindestens 100 und mehr Trommeln handelt. Besteht aber die Sendung z. B. nur aus 50 Trommeln und noch weniger, so muss natürlich der Procentsatz der Trommeln, welche der Untersuchung zu unterwerfen sind, ein entsprechend grösserer sein. — Zu beachten ist, dass beim Oeffnen der Carbidbehälter durch Ablöthen manchmal Explosionserscheinungen beobachtet worden sind. Die Trommeln sollen daher nur durch Aufschlagen oder Aufschneiden geöffnet werden.

Das Carbidwerk Flums beschreibt E. Rascher (Schweiz. Bauztg. 28, Heft 11). Die Wasserkraft wird in einer 3,5 km langen Rohrleitung, welche die Fassungsstelle mit der Kraftcentrale verbindet, nutzbar gemacht und stellt bei einem Gefälle von 335 m 2400 Pf. zur Verfügung. Die vorhandene Turbinenanlage ist jedoch nur für die Ausnutzung von 800 Pf. gebaut. Das 1,8 km entfernt liegende Carbidwerk erhält den Strom mit einer Spannung von 5000 Volt. Diese wird für den Betrieb der Carbidöfen auf 65 Volt transformirt. Bei einer

Stromstärke von 2200 bis 2500 Amp. wird das Ofengut in $2^1/_2$ bis 3 Stunden zusammengeschmolzen und bleibt dann noch zur Abkühlung 1 Stunde im Ofen. Der Carbidkuchen wird dann in besonderen Kühlräumen gänzlich abgekühlt, von der ungeschmolzenen Schicht gesäubert und zerkleinert.

Carbid in Norwegen. Soweit sich die Actiengesellschaft „Hafslund" bei Sarpsborg mit der Erzeugung von Carbid befasste, war der Betrieb ausschliesslich von einer deutschen Firma übernommen worden; dieser Theil des Betriebes ist aber inzwischen eingestellt worden. Die Actiengesellschaft „Norsk Carbidindustrie" in Sarpsborg hat ihren Betrieb mit Erfolg wieder aufgenommen. Die Fabrik in Meraker ist in Concurs gerathen. Die „Notodden-Carbidfabrik" hat den Betrieb noch nicht begonnen, und es ist noch unsicher, was aus dem Unternehmen werden wird.

Die Union Carbid Co. stellt in zwei Fabriken (zu Niagara Falls und zu Marie, Michigan) in continuirlich arbeitenden Horrey-Oefen Calciumcarbid dar; im J. 1898 lieferte die Fabrik zu Niagara Falls täglich 8 bis 10 t, wozu 2500 Pf. nöthig waren; im J. 1899 war die Production 20 bis 30 t den Tag, bei einem Kraftaufwande von 5000 Pf.; jetzt fabricirt die Gesellschaft täglich etwa 40 t. Grosse Mengen des Productes gehen nach Deutschland, Südamerika und Japan. Auch in Canada sind zwei Fabriken für Calciumcarbid in Betrieb, eine zu St. Catherine (die jährlich etwa 1200 t Carbid liefert bei einem Kraftverbrauch von 1200 Pf.) und eine zu Ottawa. In beiden Fabriken verwendet man den Ofen von J. L. Willson.

Der Carbidverbrauch in Deutschland ist nach Vogel (Acetyl. 1902, 61):

| | Einfuhr | Ausfuhr | Production (geschätzt) | Verbrauch |
|---|---|---|---|---|
| 1899 | 6374 t | 636 t | 5500 t | 11 238 t |
| 1900 | 7703 | 224 | 5500 | 12 079 |
| 1901 | 9526 | 274 | 4500 | 13 752 |

## Chrom-, Blei- und Zinkverbindungen.

Das Auflösen von aufgeglühtem Chromoxyd in Säuren geschieht nach J. Weise (D. R. P. Nr. 134 103) unter Zusatz von Chromsäure. Es werden z. B. 153 Th. reines, bis zum Aufglühen erhitztes Chromoxyd in einem geräumigen Gefäss mit 588 Th. 50proc. Schwefelsäure zu einem Brei angerührt unter Zusatz einer geringen Menge Chromsäure (es genügt 1 pro Mille des Chromoxyds). Beim Erwärmen des Gemisches auf etwa 120° setzt die oben beschriebene energische Reaction ein und in kürzester Zeit ist alles in eine zähe, dunkelgrüne Masse verwandelt, welche sich durch Wasser zu einer klaren Lösung des neutralen Sulfats verdünnen lässt. — 153 Th. desselben Chromoxyds werden mit 200 Th. 60proc. Flusssäure unter Rückflusskühlung mit einer geringen Menge Chromsäure wie vorhin erhitzt. Die Lösung tritt in ähnlicher Weise wie in Beispiel I ein, erfordert aber etwas mehr Zeit.

Verfahren zur Oxydation saurer Chromsalzlösungen im elektrolytischen Bade mit Diaphragma von F. Darmstädter (D. R. P. Nr. 117 949) ist gekennzeichnet durch die Regulirung der Stromdichte derart, dass der Gehalt der Kathodenräume an Chromsalz oder an freier Säure oder an beiden während des Verlaufs der Elektrolyse keine wesentliche Aenderung erleidet.

Elektrolytische Herstellung von Bleisuperoxyd. Nach Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 133 379) hat sich ergeben, dass nach dem Verfahren des Hauptpat. (J. 1901, 516) die Kathode in verhältnissmässig kurzer Zeit mit Blei bedeckt wird. Um diesem Uebelstande abzuhelfen und einen Ansatz von Blei an der Kathode vollständig zu verhüten, trennt man die Anode von der Kathode durch ein Diaphragma und füllt die Bleiglätte in den Anodenraum ein, während der Kathodenraum nur Chlornatrium enthält. Allerdings bedingt das Diaphragma, dass die Anodenflüssigkeit sauer wird und sauer bleibt, wenn nicht dafür gesorgt wird, dass von Zeit zu Zeit durch zuzufügendes Alkali die Säure neutralisirt wird. Diesem Uebelstande ist aber leicht abzuhelfen, indem man von Zeit zu Zeit das an der Kathode entstehende Alkali der Anodenflüssigkeit zusetzt.

Herstellung von Alkalibichromat. Nach F. M. Spence (D. R. P. Nr. 128 194) wird zunächst in bekannter Weise eine Chromatschmelze hergestellt, welche Natrium- (oder Kalium-) Chromat und Calciumchromat in ungefähr gleichem molecularen Verhältniss enthält. Auf die wässerige Lösung dieser Schmelze lässt man dann Kohlensäure und Ammoniak einwirken, wodurch man eine Lösung von Natrium- (oder Kalium-) Chromat und Ammoniumchromat erhält, während der Kalk als Calciumcarbonat niedergeschlagen wird. Die Lösung der beiden Chromate wird dann gekocht, um durch Austreibung von Ammoniak das Natrium- (oder Kalium-) Bichromat zu erhalten gemäss folgender Gleichung:

$$(NH_4)_2CrO_4 + Na_2CrO_4 = Na_2Cr_2O_7 + 2\,NH_3 + H_2O.$$

Bei diesem Processe werden alle Verluste vermieden, welche bisher dadurch entstanden, dass die Hälfte des Natrium- (oder Kalium-) Carbonats in die weniger werthvolle Schwefel- oder Chlorverbindung umgewandelt wurde und Schwefelsäure oder andere Säuren für die Durchführung des Processes zur Verwendung kamen. Ferner erforderte es Aufwand an Zeit und Arbeitskraft, um das Sulfat oder die anderen Salze während der Verdampfung der Bichromatlösung zu entfernen. — Bei der Durchführung des Verfahrens wird das Verhältniss der Bestandtheile der Schmelze so angesetzt, dass für je 2 Mol. der Chromsäure 1 Mol. des Natriumoxydes oder des Kaliumoxydes und mehr wie 1 Mol. Kalk vorhanden ist. Verwendet man z. B. ein Chromerz, welches ungefähr 50 Proc. Chromoxyd enthält, und ein Natriumcarbonat, welches etwa 58 Proc. Natriumoxyd enthält, so würden die folgenden Verhältnisse für die Bestandtheile der Schmelze ein gutes Resultat geben:

| | |
|---|---|
| Natriumcarbonat etwa . . . | 32 k |
| Ungelöschter Kalk etwa . . . | 90 „ |
| Chromerz etwa . . . . . | 100 „ |

Die durch Calciniren dieses Gemisches erhaltene Schmelze wird in ein feines Pulver verwandelt und in Wasser vertheilt. Diese Emulsion wird dann in ein geeignetes Gefäss gebracht und darin Kohlen-

säure und Ammoniak (oder Kohlensäure und Ammoniumcarbonat) geleitet.

Zur gleichzeitigen Darstellung von Natriumbichromat und Natriumbicarbonat wird nach Spence & Sons (D. R. P. Nr. 133 736) eine Natriumchromatlösung mit Ammoniak und Kohlensäure behandelt, bis die Hälfte oder annähernd die Hälfte des Natriums als Natriumcarbonat niedergeschlagen worden ist. Darauf wird der Niederschlag entfernt und aus der entstandenen Lösung von Ammoniumchromat und Natriumchromat das Ammoniak ausgetrieben und dadurch eine Lösung von Natriumbichromat erhalten, welche bis zur erwünschten Stärke concentrirt wird.

Verfahren zur Herstellung von für die Bleicarbonat- oder Bleisulfatgewinnung geeignetem Bleioxyd durch Zerstäuben und nachträgliche Oxydation des geschmolzenen Bleies von A. H. Eyles (D. R. P. Nr. 127 460) ist dadurch gekennzeichnet, dass das durch die Zerstäubung entstandene Gemisch verschiedener Oxyde durch sofortige Einführung in eine Flüssigkeit reactionsfähig erhalten wird, so dass die Oxyde durch weitere Oxydation in Bleioxyd übergeführt werden können.

Herstellung von Bleiweiss. Nach K. Peters (D. R. P. Nr. 133 316) wird dadurch jegliche krystallinische Bildung vermieden, dass Ammoniak als Fällungsmittel der Bleisalzlösungen Verwendung findet. Ammoniak besitzt im Gegensatze zu den Aetzalkalien die Eigenschaft, dass es ein rein weisses Bleihydroxyd von gleichmässig amorpher Structur erzeugt, aus welchem nach Behandlung mit Kohlensäure ein vollkommen amorphes und daher sehr deckkräftiges Bleiweiss erhalten wird. Bei der praktischen Ausführung werden Bleisalzlösungen unter Bewegung durch Ammoniak (in Gas- oder gelöster Form) gefällt. Der Niederschlag von Bleihydroxyd wird durch Auswaschen von den Ammonsalzen befreit und in geeigneter Weise durch Kohlensäure weiter in Bleiweiss übergeführt.

Herstellung von Bleiweiss. Nach R. Haack (D. R. P. Nr. 133 425) wird ein Bleiweiss von grosser Deckkraft erhalten, wenn man Ammonacetatlösung auf Bleiglätte unter Bedingungen einwirken lässt, unter denen die Glätte unter Ammoniakentwickelung zu einem Drittel als Bleiacetat und zu zwei Dritteln als Bleiessig gelöst wird, entsprechend den Gleichungen:

$$1.\ PbO + 2\,C_2H_3O_2NH_4 = Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2\,NH_3 + H_2O,$$

$$2.\ 2\,PbO + 2\,C_2H_3O_2NH_4 = Pb(C_2H_3O_2)_2 . Pb(OH)_2 + 2\,NH_3$$

und dann die erhaltene Lösung mittels Ammoncarbonatlösung fällt. Diese Umsetzung erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$3.\ Pb(C_2H_3O_2)_2 . Pb(OH)_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2\,(NH_4)_2CO_3 = 2\,PbCO_3 . Pb(OH)_2 + 4\,C_2H_3O_2 . NH_4.$$

Die Bildung einer das Blei zu $^1/_3$ als normales Bleiacetat und zu $^2/_3$ als Bleiessig enthaltenden Lösung erfolgt, wenn man bei Siedehitze auf 100 Th. Glätte etwa 9,5 Th. Ammoniak, an Essigsäure gebunden,

einwirken lässt; beispielsweise erhitzt man in einem sog. Ammoniakabtreibeapparat 10 cbm Ammonacetatlösung, welche etwa 1150 k essigsaures Ammonium enthalten, entsprechend etwa 25 g Ammoniak im Liter, mit etwa 2500 k reiner Bleiglätte bei einer Temperatur von etwa 100°, so lange Entwickelung von Ammoniak statthat, welches in den üblichen Condensationsgefässen zu concentrirter Ammoniaklösung condensirt wird. Letztere führt man in sog. Carbonisatoren oder Saturatoren durch Einleiten von Kohlensäure in Ammoniumcarbonat über, mit dessen Lösung man die erhaltene Bleiacetatbleiessiglösung fällt, wobei alles Blei nach Gleichung 3 als Bleiweiss oder Bleicarbonathydrat in ausserordentlich feiner Vertheilung erhalten wird. Die gleichzeitig gewonnene Lösung von Ammonacetat geht nach dem Abfiltriren des Bleiweiss in den Betrieb zurück.

Zugutemachung schwer oder nicht verhüttbarer Zinkerze durch Behandeln mit Salzlösungen bespricht W. Borchers (Z. angew. 1902, 639).

Herstellung von Schwefelzink unter gleichzeitiger Gewinnung von Cyanammonium. Nach A. Vita (D. R. P. Nr. 132 916) werden geringwerthige Zinkerze, welche den grössten Theil des Zinks in einer in Ammoniak leicht löslichen Form enthalten, z. B. jene minderwerthigen Galmeisorten, in denen fast alles Zink als Carbonat enthalten ist, durch verdünntes Ammoniak gelöst. In diese, freies Ammoniak enthaltende Zinklösung werden z. B. Koksofengase, ungereinigtes Leuchtgas oder dgl., nachdem sie vom Theer befreit und möglichst auf 25° oder besser noch darunter abgekühlt sind, geleitet. Die Gase werden auch zweckmässig vor ihrer Waschung mit Wasser eingeleitet, also vor Gewinnung der in denselben enthaltenen Ammoniakverbindungen, damit das aus der ammoniakalischen Zinklösung durch die Gase mitgenommene Ammoniak nachträglich für alle Fälle herausgewaschen wird, ohne Aufstellung besonderer Apparate und ohne sonstige Verluste. Der ganze Process vollzieht sich etwa nach folgenden Gleichungen: 1. Das sich in der Lösung befindliche Zinkcarbonat setzt sich mit dem Schwefelwasserstoff in bekannter Weise um:

$$ZnCO_3 + H_2S = ZnS + CO_2 + H_2O.$$

Das gebildete Schwefelzink scheidet sich als weisser Niederschlag ab, welcher nach dem Trocknen ein weisses Pulver bildet, das direct wie Lithopone verwendet oder in eine andere Zinkverbindung oder metallisches Zink übergeführt werden kann. — 2. Durch die Einwirkung der in den Gasen enthaltenen Cyanverbindungen (Cyanwasserstoff und Cyanammonium) auf die ammoniakalische Zinklösung entsteht zunächst Zinkcyanid nach folgenden Gleichungen:

$$2\,CNH + ZnCO_3 = Zn(CN)_2 + H_2O + CO_2,$$
$$2\,CNNH_4 + ZnCO_3 = Zn(CN)_2 + (NH_4)_2CO_3.$$

3. Ist die Umsetzung so weit erfolgt, dann werden gemäss vorliegender Erfindung die Gase weiter zugeleitet, so dass durch den Schwefelwasserstoff der eingeführten Gase, der zu seiner Verbindung kein anderes

Zink mehr findet, das Zinkcyanid in Cyanammonium und Schwefelzink umgesetzt wird:

$$Zn(CN)_2 + H_2S + 2\,NH_3 = ZnS + 2\,CNNH_4.$$

Zur directen Darstellung von festem, in Wasser schwer löslichem Zinkhydrosulfit behandeln die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 130 403) Sulfite in Gegenwart einer solchen Menge Wasser, dass das Gemenge mehr als 20 Proc. an $SO_2$ enthält, mit Zinkstaub unter Zugabe von Säuren. 45 k Zinkstaub werden mit 385 k Bisulfitlösung von 40° B. gut verrührt und dabei am Boden des Gefässes 257 k verdünnte Schwefelsäure von 12,4° B. oder 262 k verdünnte Salzsäure (10proc.) zufliessen lassen. Die Temperatur und das Zufliessenlassen der Säure sind so zu leiten, dass kein Geruch nach $SO_2$ auftritt. Nach dem Einfliessenlassen der Säure wird noch kurze Zeit gerührt, dann filtrirt. Das hellgraue Zinkhydrosulfit lässt sich von etwa noch unverändertem Zinkstaub durch Aufschlemmen trennen; bei richtig geleiteter Operation wird das Zink jedoch völlig in Hydrosulfit übergeführt. Das abfiltrirte, feuchte Zinkhydrosulfit wird zweckmässig mit Alkohol, Aceton oder dgl. gewaschen und dann im Vacuum unter Erwärmen getrocknet. Die Ausbeute beträgt ungefähr 135 k, welche einer Verwerthung von 75 bis 80 Proc. des Zinkstaubes entspricht. Das Verfahren bleibt das gleiche, wenn an Stelle von Schwefelsäure z. B. Salzsäure zur Verwendung gelangt. Die eine oder andere Säure wird dem angewendeten Sulfit entsprechend gewählt; benutzt man z. B. Calciumsulfit, so wird man nicht Schwefelsäure, sondern Salzsäure anwenden, um der Beimengung des Calciumsulfats zum Zinkhydrosulfit auszuweichen. — In der Literatur ist schon ein Zinkhydrosulfit beschrieben; dieses wurde durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Zink in Gegenwart von Alkohol erhalten (Monat. Chem. 1899, 682); es unterscheidet sich von dem vorbeschriebenen Product durch seine grosse Löslichkeit in Wasser und ist identisch mit derjenigen Verbindung, welche nach Bernthsen in Lösung erhalten wird bei Einwirkung wässeriger Schwefligsäure auf Zinkstaub.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 137 494) wird auch bei einer geringeren Concentration der $SO_2$ in der Lösung oder in dem Gemenge von Sulfit und Wasser bei sonst gleichem Verfahren Zinkhydrosulfit erhalten, jedoch in um so geringerer Ausbeute, je verdünnter die Lösung ist. Im Pat. 84 507 wird zwar ein Verfahren zur Darstellung von Hydrosulfiten bez. hydroschwefliger Säure durch allmähliches Zufügen von Schwefelsäure zu einer Lösung oder Mischung von Salzen der schwefligen Säure mit Wasser und Zinkstaub beschrieben und daselbst empfohlen, die Concentration der Sulfitlösung oder Mischung so zu halten, dass dieselbe 10 bis 20 Proc. totale schweflige Säure enthält. Weder in dieser Patentschrift noch auch sonst in der Literatur ist indess die Beobachtung verzeichnet, dass sich ein schwer lösliches Zinkhydrosulfit bilde. Dass sowohl Grossmann als auch die Badische Anilin- und Sodafabrik bei ihren Versuchen nach Pat. 84 507 dieses feste Hydrosulfit

nicht in Händen hatten, geht aus den Pat. 113 949 u. 116 676 hervor; beide erwähnen ausdrücklich, dass man nach Pat. 84 507 Hydrosulfitlösungen gewinnt, und zwar in guter Ausbeute nur bei Anwendung von Schwefelsäure, aber nicht mit Essigsäure und Salzsäure. Offenbar sind die Bedingungen für die Bildung und Abscheidung des bisher nicht bekannten, schwer löslichen Zinkhydrosulfits nicht eingehalten worden. — Um die Bildung und Abscheidung des schwer löslichen Zinkhydrosulfits zu erzielen, sind folgende Bedingungen zu beachten: 1. Ein Ueberschuss von Säure ist zu vermeiden, weil sonst eine Zersetzung des gebildeten Hydrosulfits stattfindet. Es muss eine geringere Menge Säure zugegeben werden, als sich nach folgender Gleichung berechnet:

$$2 NaHSO_3 + Zn + H_2SO_4 = ZnS_2O_4 + Na_2SO_4 + 2 H_2O.$$

Dies hat Bernthsen übersehen (vgl. Lieb. Ann. 208, 170). — 2. Die Temperatur des Reactionsgemisches darf besonders am Schlusse der Operation nicht zu hoch steigen. Sie darf anfangs bis gegen 50° steigen und wird vortheilhaft zum Schluss bei 30 bis 40° gehalten. — 3. Nach vollendeter Reaction ist das Zinkhydrosulfit von der Mutterlauge zu trennen. Bleibt es mit der Mutterlauge stehen, so wird es allmählich zersetzt. — Aus den Veröffentlichungen von Grossmann und Bernthsen ist zu erkennen, dass sie nach dem Verfahren des Pat. 84 507 nur durch schwefelsaure Salze stark verunreinigte Lösungen von Hydrosulfit erhielten (vgl. Pat. 119 676); bei ihnen bestand der Rückstand zum grössten Theil aus Sulfit, was daher rührte, dass sie zu viel Säure angewendet hatten und etwa gebildetes Zinkhydrosulfit durch zu lange Berührung mit der Lauge der Zersetzung anheim fallen liessen. — Die anzuwendenden Mengenverhältnisse gehen aus dem folgenden Beispiel hervor. Bis zu einer totalen Concentration der schwefligen Säure von 15 Proc. ist die Ausbeute an Zinkhydrosulfit noch eine recht gute. 45 k Zinkstaub (etwa 86 bis 88 Proc.) werden mit 150 bis 200 *l* Wasser angeteigt und dann unter Zugabe von 245 bis 250 *l* Bisulfitlösung vom spec. Gewicht 1,37 bis 1,38 verrührt; während die Temperatur auf 40 bis 50° gehalten ist, lässt man am Boden des Gefässes unter Rühren gegen 290 bis 300 *l* verdünnte 13proc. Schwefelsäure zufliessen, und zwar in dem Maasse, dass kein Geruch nach $SO_2$ auftritt. Die letzte Menge der Säure lässt man bei 30 bis 40° zufliessen, rührt dann nur noch kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, um eine Zersetzung des Zinkhydrosulfits zu vermeiden. Alsdann wird unter Luftabschluss filtrirt. Das feuchte Zinkhydrosulfit kann direct verwendet oder durch Waschen mit Alkohol, Aceton u. dgl. von der wässerigen Mutterlauge getrennt und dann entweder alkoholfeucht oder auch im Vacuum getrocknet aufbewahrt werden. Das so dargestellte Product hält sich selbst beim Liegen an der Luft sehr lange, während sämmtliche andere bis jetzt bekannten festen Hydrosulfite sich sofort an der Luft zersetzen.

Zur Herstellung von Chlorzinklaugen bläst man nach Wesenfeld, Dicke & Cp. (D. R. P. Nr. 136 521) in das heisse

Gemisch der Eisenchlorürlauge und der zinkhaltigen Rohstoffe (seien es geröstete oder ungeröstete Erze oder die technischen Zinkoxyde, welche unter dem Namen Zinkasche, Zinkkrätze, Zinkschlacke u. s. w. bei vielen Industrien abfallen, oder sonst auf künstlichem Wege erzeugte Oxyde, Carbonate oder Sulfide des Zinkes) Luft. Schon durch Einblasen von Luft in das kalte Gemisch wird der Umsatz über die Grenze hinaus getrieben, welche er durch Zusammenkochen der Bestandtheile erreicht. Ein völliger Umsatz findet aber erst in der Hitze statt. Zur Herstellung einer technisch eisenfreien Chlorzinklauge auf diesem Wege bedarf es eines um so geringeren Ueberschusses der Zinkverbindungen, je feiner dieselben vertheilt sind und je lebhafter sie bei der Einwirkung in Bewegung gehalten werden. Die Geschwindigkeit des Umsatzes wird ausser durch diese beiden Factoren durch die Hitze und die Grösse der Berührung zwischen Luft und Mischung bedingt.

Lithopon. Nach E. Kochs und E. Seyfert (Z. angew. 1902, 802) wird Lithopon jetzt ausschliesslich nach seinem Gehalt an Schwefelzink gehandelt, und zwar als Grün-, Roth-, Weiss-, Blau und Gelb-Siegel. Jedem Siegel entspricht ein bestimmter Gehalt an Schwefelzink. — Die Conventionspreise für Lithopone und die Verkaufsbedingungen sind zur Zeit folgende für 100 k:

Rothsiegel mit 30 Proc. ZnS — 1 Proc. Gehalts-Latitüde — 23 Mk.
Weisssiegel mit 26 Proc. ZnS — 1 Proc. Gehalts-Latitüde — 21,5 Mk.
Blausiegel mit 22 Proc. ZnS — 1 Proc. Gehalts-Latitüde — 19,5 Mk.
Gelbsiegel mit 15 Proc. ZnS — 1 Proc. Gehalts-Latitüde — 16 Mk.

Die verschiedenen Lithoponmarken unterscheiden sich nicht allein durch ihren Zinksulfidgehalt, sondern auch durch ihr Aussehen, welches durch den Grad der Reinheit der bei der Fabrikation verwendeten Rohmaterialien oder deren Lösungen bedingt wird. Während bessere Marken in der Regel das reinweisse Aussehen wie gutes Zinkweiss haben, zeigen minderwerthige Qualitäten Lithopon sehr häufig zugleich bei geringem Gehalt an Schwefelzink einen schwachen bis starken Stich ins Graue oder auch eine sehr schwache gelbe Tönung. In derartigen Proben konnte man einen reichlichen Gehalt an Eisenoxydul nachweisen, neben geringen Mengen Thonerde. Vielfach fanden sich auch Kohletheilchen vor. — Zur Gewinnung von Lithopon stellt man meist durch Glühen von Schwerspath und Kohle hochprocentiges Schwefelbaryum (80 bis 85proc.) dar, welches durch Auslaugen mit Wasser nahezu vollständig in Lösung gebracht werden kann. Durch geeignete Verarbeitung von Zinkerzen oder zinkhaltigen Materialien, z. B. Kiesabbränden, bringt man das Zink mittels Schwefelsäure in Lösung und gibt nun die mehr oder minder gereinigten Lösungen von Baryumsulfid und Zinksulfat, die eine der herzustellenden Lithoponmarke entsprechende Concentration besitzen, zusammen. Hierbei werden Schwefelzink und Baryumsulfat gefällt. Den Vorgang kann man sich durch folgende Reaction, die man in der Lithoponfabrikation als die Grundgleichung bezeichnen könnte, veranschaulicht denken.

$ZnSO_4 + BaS = ZnS + BaSO_4$.

Das entstehende Product enthält theoretisch 29,40 Proc. ZnS und ist daher als das im Handel mit Rothsiegel oder Grünsiegel bezeichnete Lithopon anzusprechen. Um nun zu Producten mit wechselndem Schwefelzinkgehalt zu gelangen, kann man ausser Baryumsulfid und schwefelsaurem Zinkoxyd z. B. noch Chlorzink verwenden:

$ZnSO_4 + ZnCl_2 + 2\,BaS = 2\,ZnS + BaSO_4 + BaCl_2$.

Hiernach könnte man ein Lithopon erzeugen, das etwa 45,4 Proc. ZnS enthalten würde. Ein so hochprocentiges Product kommt jedoch z. Z. im Handel nicht vor. — Nach folgender Gleichung etwa kann man sich die Marke Weisssiegel dargestellt denken:

$5\,ZnSO_4 + Na_2SO_4 + 6\,BaS = 5\,ZnS + 6\,BaSO_4 + Na_2S$.

Zur Herstellung der Marken Blau- und Gelbsiegel dürften folgende Reactionen zur Verwendung gelangen:

Blausiegel:

$2\,ZnSO_4 + Na_2SO_4 + 3\,BaS = 2\,ZnS + 3\,BaSO_4 + Na_2S$.

Gelbsiegel: $3\,ZnSO_4 + 4\,Na_2SO_4 + 3\,BaS + 4\,BaCl_2 = 3\,ZnS + 7\,BaSO_4 + 8\,NaCl$.

Die erhaltenen Niederschläge von Zinksulfid und Baryumsulfat werden ausgewaschen und getrocknet. Um jedoch rein weisse Producte von weicher und geschmeidiger Beschaffenheit zu erzielen, gibt man dem Niederschlage vor dem Trocknen noch geringe Zuthaten. So soll z. B., um ein Nachdunkeln des Productes zu verhüten, die Fällung in warmen, concentrirten Lösungen ausgeführt werden, während man dem Niederschlage 0,5 bis 1 Proc. frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd und Kochsalz hinzufügt. Der hierauf getrocknete und geglühte Niederschlag wird dann zerkleinert, mit 2 bis 3 Proc. Salmiak gemischt und geglüht. Das noch heisse Product wird in kaltem Wasser abgeschreckt, um es aufzulockern, abermals getrocknet und gemahlen. — Zur Bestimmung des Zinkgehaltes behandelt man die Probe mit verdünnter Salzsäure und fällt aus der Lösung das Zink mit Schwefelammonium.

## Aluminium-, Baryum- und Strontiumverbindungen.

Zur Herstellung von schwefelsaurer Thonerde in Krystallen wird nach J. Bock (D. R. P. Nr. 131 314) eine Lösung der schwefelsauren Thonerde im Vacuum, zweckmässig bei einer Temperatur von etwa 50 bis 70°, so weit eingekocht, dass Krystallbildung vor sich geht. Durch systematischen Zuzug weiterer Lösung und fortgesetztes Kochen im Vacuum wachsen die Krystalle nach dem Princip der „Krystallisation in Bewegung“ [1]) und kann mit diesem Verfahren so lange fortgefahren werden, bis das Vacuum genügend gefüllt ist. Die so gewonnene Masse kann man nun entweder ohne Weiteres nach dem

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, Bd. 2, S. 269 (Leipzig 1902).

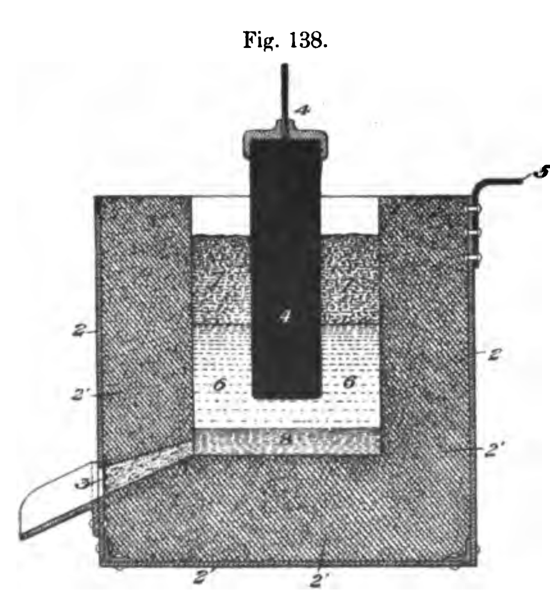
Ablassen aus dem Vacuum in der Schleudermaschine, in der Presse oder im Nutschapparate behandeln, um die Mutterlauge von den gewonnenen Krystallen zu trennen, oder bei zu grosser Strammheit u. s. w. der Masse unter Verwendung von Mutterlauge als Verdünnungsmittel in Krystalle und Ablauf zerlegen. Bei dem Trennungsvorgange der Mutterlauge von den Krystallen in der einen oder anderen Weise kann zur Erzielung eines sehr reinen Productes ein Decken mit Dampf, Wasser oder einem anderen Deckmittel vorgenommen werden.

Zur Herstellung reiner Thonerde wird nach C. M. Hall (D. R. P. Nr. 135 553) Bauxit unter Zusatz von Kohle im elektrischen Ofen geschmolzen. Es wird z. B. Bauxit folgender proc. Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Thonerde | 60 |
| Eisenoxyd | 18 |
| Kieselsäure | 1,5 bis 3 |
| Titansäure | 2,4 bis 4,5 |
| Wasser | 15 bis 19 |

zunächst geglüht, um das Wasser zu entfernen, er wird alsdann gepulvert und mit 7,5 Proc. seines Gewichts granulirter oder gepulverter Kohle gemengt und nach der Einführung in den elektrischen Ofen geschmolzen. Als zweckmässig hat sich der in Fig. 138 dargestellte Ofen erwiesen, dessen Herd ungefähr 20 cm Durchmesser besitzt und 45 cm tief ist. Um den elektrischen Strom einzuleiten, wird die Elektrode *4* mit dem Kohlenfutter am Boden des Schmelztiegels in Berührung gebracht, indem dieses Kohlenfutter als die andere Elektrode benutzt wird. Der Strom wird eingeleitet und die Mischung von Kohle und Bauxit um die Elektrode angehäuft und dann die Elektrode selbst etwas angehoben, wobei der Strom durch Heben und Senken der Elektrode geregelt wird. Man verwendet dabei einen Strom von annähernd 25 Volt und 1500 Amp. Die Menge des in dem Ofen geschmolzenen Materiales beläuft sich dabei auf 10 bis 15 k und die Operation selbst dauert bei den

Fig. 138.



eben angegebenen Bedingungen etwa $1^1/_2$ Stunde. — Dadurch werden die Verunreinigungen des Bauxits reducirt und setzen sich am Boden in Form einer geschmolzenen Legirung, die Eisen, Silicium und die Hauptmenge des im Bauxit enthaltenen Titans enthält, ab. — Zur Ausführung im grossen Maassstabe findet ein mit Kohle ausgefütterter elektrischer Ofen derjenigen Form Anwendung, wie er in Fig. 138 dargestellt ist, und dessen Hohlraum 76 cm Durchmesser hat und 0,9 m Tiefe besitzt. Statt einer Kohlenelektrode verwendet man dann am zweckmässigsten eine Gruppe von vier Elektroden, die so angeordnet sind, dass sie die Ecken eines Quadrats bilden, dessen Seiten etwa 30 bis 35 cm betragen. Diese Kohlenelektroden werden alle in Parallelschaltung verbunden, so dass sie gewissermaassen eine einzige Elektrode darstellen, während das Kohlenfutter des Ofens die andere Elektrode bildet. Die die Elektroden bildenden Kohlenstäbe werden alle mit dem Boden des Ofens in Berührung gebracht, um den Strom einzuleiten. Man verwendet einen Wechselstrom von ungefähr 50 bis 60 Volt und ungefähr 7000 Amp. bei 3000 Wechseln per Minute. Ist der Strom eingeleitet, so werden die Hängeelektroden etwas angehoben, die Mischung von Bauxit und Kohle wird im Ofen um die Hängeelektroden herum aufgeschichtet. In diesem Fall werden die aus Kohle bestehenden Hängeelektroden in solcher Lage erhalten, dass das untere Ende jeder derselben sich an oder gerade über der Oberfläche der geschmolzenen Masse befindet. Es ist am besten, den durch jede Kohlenelektrode fliessenden Strom gesondert zu messen, so dass man einen gleichmässigen Strom in jeder derselben erhalten kann. Der Strom wird dadurch geregelt, dass man jede Kohlenelektrode unabhängig von den anderen hebt oder senkt. In dem Maasse als das Material schmilzt, werden die Elektroden langsam angehoben und mehr und mehr Material um dieselben aufgeschichtet. Auf diese Weise wird der Ofen gefüllt, wobei das Material, welches zuerst schmolz, während der ganzen Operation im geschmolzenen Zustande verbleibt. Die Verunreinigungen des Bauxits werden reducirt und sinken, wie bereits ausgeführt, zu Boden. Ungefähr 1000 k der Mischung werden im Ofen aufgeschichtet, wovon der grössere Theil schmilzt und gereinigt wird. Die Operation dauert etwa 4 bis 5 Stunden, am Ende derselben werden die Elektroden herausgezogen und das geschmolzene Material zweckmässigerweise im Ofen abkühlen gelassen. In manchen Fällen, besonders wo Gleichstrom benutzt wird, ist die Zufügung gepulverter Kohle zum Bauxit nicht nothwendig, indem die Kohle der Elektrode und des Ofenfutters die zur Reduction nöthige Kohle liefert. — Wenn metallisches Aluminium als Reductionsmittel an Stelle der Gesammtmenge oder eines Theiles der Kohle angewendet wird, so verwendet man 3 Th. metallisches Aluminium für je 2 Th. Kohle, oder man braucht 6 Th. einer aus 50 Proc. Eisen bestehenden Legirung für je 2 Th. Kohle. Diese Legirung kann leicht gepulvert werden, so dass sie sich mit dem zu reinigenden Material ohne Weiteres mischt. — Wenn das Material nur wenig Eisen enthält, so muss, wie bereits erwähnt, Eisen zugefügt werden, und zwar derart,

dass die Menge des in der aus der Reduction der Kieselsäure und Titansäure entstehenden Legirung enthaltenen Eisens im Allgemeinen das Doppelte der Gesammtmenge des Siliciums und Titans erreicht. Es wird beispielsweise ein Bauxit benutzt, welcher nach dem Glühen die folgende proc. Zusammensetzung zeigt:

| | |
|---|---|
| Thonerde | 87 |
| Eisenoxyd | 2 |
| Kieselsäure | 5 |
| Titansäure | 6 |

Hierzu wird dann so viel Kohle zugefügt, dass sie etwa 4,5 Proc. des Einsatzes beträgt, und Eisen im Betrage von etwa 10,5 Proc. des Einsatzes. Das Eisen kann beispielsweise in Form von Eisendrehspänen oder in Form der äquivalenten Menge Eisenoxyd zugegeben werden. Die Schmelzung dieser Mischung findet in der beschriebenen Weise statt. — Der erwähnte Ofen besteht aus einem Metallmantel *2*, der innen mit Kohle *2*[1] ausgekleidet ist. Die geschmolzene Masse kann durch die Abstichöffnung *3* abfliessen. Die eine Elektrode *5* ist mit dem metallischen Mantel verbunden, während die andere Elektrode *4* in den geschmolzenen Bauxit *6* hineinreicht. Mit *7* ist der noch nicht geschmolzene Theil des Einsatzes und mit *8* sind die Verunreinigungen bezeichnet. Die in die Masse eingesenkte Elektrode *4* ist mit dem einen Pole der Dynamomaschine in Verbindung, während die Ofenauskleidung, welche die andere Elektrode darstellt, mit dem anderen Pol in Verbindung steht.

Zur Gewinnung von Chlorbaryum aus Rückständen, wie sie bei Abtreibung des Zinks aus mit Kalk und Kohle versetzten zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken verbleiben, übergiesst die Chemische Fabrik Innerste Thal (D. R. P. Nr. 129 063) die Rückstände mit Chlormagnesiumlauge (Endlauge aus der Chlorkaliumfabrikation). Dabei binden die Rückstände vollständig ab. Die Temperatur steigt von 18° auf 65 bis 70°, es entweicht Schwefelwasserstoff, und es vollzieht sich folgende Reaction:

$$BaS + FeS + CaS + MgCl_2 + H_2O = BaS + FeS + CaCl_2 + MgO + H_2S.$$

Als vortheilhaft hat es sich erwiesen, nur so viel Chlormagnesiumlauge hinzuzufügen, dass auf 1 Aeq. BaS höchstens $1^1/_4$ Aeq. $MgCl_2$ kommt. Ein weiterer Ueberschuss von Chlormagnesiumlauge ist zu vermeiden, da sonst ein Theil des Eisens in Chlorür übergeführt und mit ausgelaugt wird. Nachdem die Reaction beendigt und die Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat, wird Luft durch die Gefässe gesaugt, um allen Schwefelwasserstoff zu entfernen. Die Rückstände, vollständig abgebunden, werden nunmehr aus den Gefässen entfernt und am besten im Flammofen auf 600 bis 700° erhitzt. Dabei vollzieht sich folgende Reaction:

$$FeS + BaS + CaCl_2 + MgO = FeS + BaCl_2 + CaS + MgO.$$

Die Masse wird im Ofen erst wieder breiartig, erhärtet dann und wird ausgezogen, um zur Laugerei zu gelangen. Man erhält Laugen

mit 20 Proc. Baryumchlorid, die bis zur Krystallisation eingedampft werden. Die bei der Laugerei erhaltenen Rückstände, der Hauptmenge nach aus FeS + CaS + MgO bestehend, werden in Haufen gebracht und durch langsame Oxydation in Eisensulfat in bekannter Weise übergeführt.

Reinigen von Schwefelbaryumlösungen. Nach H. Nördlinger (D. R. P. Nr. 132433) nimmt die durch Reduction mit Kohle im Ofen erhaltene Schwefelbaryumschmelze beim Auslaugen mit Wasser, besonders wenn sie längere Zeit an der Luft gelegen hat, eine mehr oder weniger gelbe Farbe an, welche mehr und mehr zunimmt, je länger die Lösung der Lufteinwirkung ausgesetzt ist. Diese gelbe Farbe der Lösung des Schwefelbaryums erweist sich bei verschiedenen Verwendungsarten derselben als sehr nachtheilig. Z. B. liefert dieselbe bei der Herstellung von Lithopone, kohlensaurem Baryt oder Blancfix, wenn dabei ein kleiner Ueberschuss von Schwefelbaryum verwendet wurde, gelb gefärbte Producte. Aber auch die aus diesen Lösungen erhaltene Krystallmasse ist durch Verunreinigungen gefärbt. — Diese Gelbfärbung der Schwefelbaryumlösung wird bekanntlich durch einen Oxydationsvorgang hervorgerufen. Wie Versuche in einem Falle ergeben haben, hat die betreffende Lösung in kurzer Zeit etwa 20 Proc. ihres Volumens an Luftsauerstoff aufgenommen. Die gelben Lösungen können nun durch Vermischen mit geringen Mengen gewisser Oxyde bez. Oxydhydrate der Erdmetalle oder mit geringen Mengen von Ammoniak oder Alkalialuminaten entfärbt werden. Vortheilhafter arbeitet man aber, wenn man die genannten Reagentien schon dem Wasser, in welchem das Rohschwefelbaryum gelöst werden soll, zusetzt, da in diesem Falle geringere Mengen der Reagentien erforderlich sind. So erhält man z. B. eine sehr reine und ungefärbte Schwefelbaryumlösung, wenn man die frisch bereitete Schmelze in möglichst reinem Wasser, welchem etwa 1 bis 2 Proc. Natronlauge von 36° Bé. zugesetzt sind, auflöst. Statt Natronlauge kann man auch die übrigen genannten Verbindungen verwenden. Die so erhaltenen Schwefelbaryumlösungen haben eine grosse Neigung zu krystallisiren und liefern eine rein weisse Krystallmasse, die mit Wasser farblose Lösungen gibt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 133691) werden zu den Schwefelbaryumlaugen geringe Mengen von Formaldehyd (in wässeriger, öliger oder alkoholischer Lösung) oder Terpentinöl zugesetzt und durch Umrühren innig gemischt. Die Entfärbung erfolgt augenblicklich. Statt die Stoffe den Laugen zuzusetzen, können dieselben auch vor dem Auflösen der Schwefelbaryumschmelze dem Lösungswasser zugefügt werden. Die öligen Lösungen oder Terpentinöl haben den Vorzug, dass das auf der Lauge sich abscheidende Oel eine Einwirkung der Luft und damit eine Wiedergelbfärbung der Lauge beim Aufbewahren nach der Reinigung verhindert. Bei Anwendung von wässeriger oder alkoholischer Formaldehydlösung erreicht man denselben Effect durch nachträgliches Ueberschichten der gereinigten Lauge mit wenig Oel.

**Vorrichtung zur Ueberführung von salpetersaurem Baryum in ein zur Fabrikation von Baryumdioxyd geeignetes Baryumoxyd.** Nach P. Martin (D. R. P. Nr. 128 500) ist der Boden zusammenliegender Muffeln mit einer eingeschobenen wasserdichten, metallischen Scheidewand versehen, welche eine sehr starke Erhitzung des Baryumnitrates gestattet, ohne ein Durchsickern von Material während des Schmelzens desselben zur Folge zu haben. Die im Generator *G* (Fig. 139 u. 140) entstehenden Feuergase gehen durch den Brenner *b* nach *a* über die Gewölbe der Muffeln und von da theilweise durch den Kanal *c* in die Wärmeaustauschvorrichtung *R* und zum Theil durch den Kanal *d* unter den Boden der Muffeln, welcher mit der metallischen in die feuerfeste Verkleidung *q* eingebetteten Scheidewand *p* versehen ist; endlich gelangen die Gase dann durch die Kanäle *e* in den Schornstein *f*.

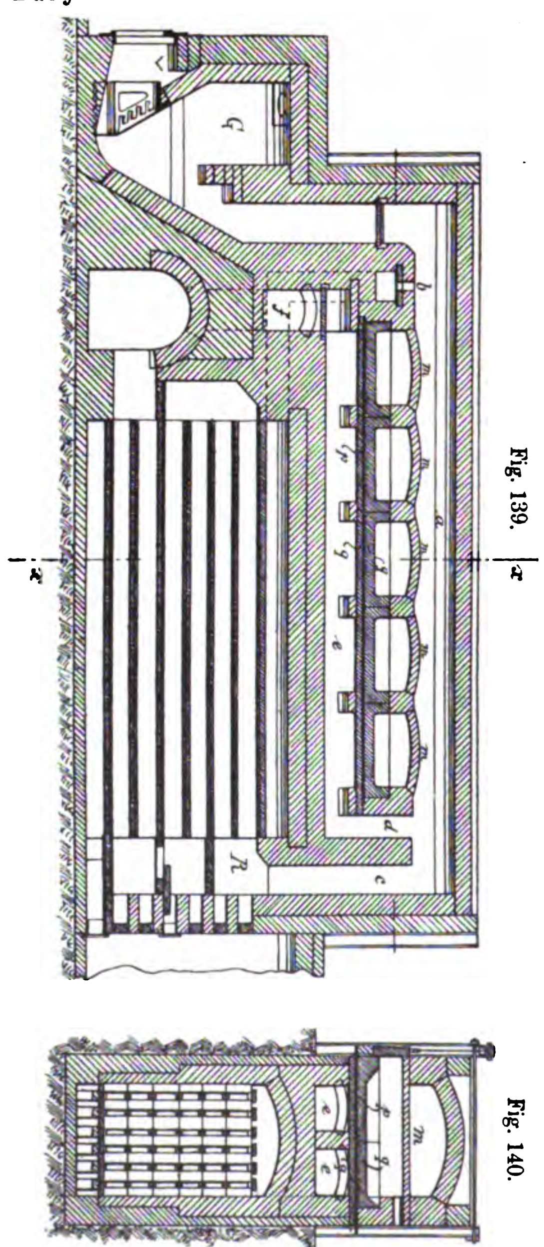


Fig. 139.

Fig. 140.

**Verfahren zur Gewinnung der Erdalkalihydroxyde auf elektrolytischem Wege von A. Brochet**

und G. Ranson (D.R.P.Nr. 129 324) ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässerige Lösung des betreffenden Erdalkalisulfids in einer mit Diaphragma versehenen Zelle durch den Strom zersetzt und zum Zwecke der Vermeidung einer Oxydation an der Anode und damit verbundenen Erhöhung des Widerstandes der elektrolytischen Zelle die Concentration der Anodenflüssigkeit nicht unter 90 g Sulfid pro Liter sinken lässt. Zur Herstellung von Barythydrat z. B. wird in einer Zelle, welche durch eine poröse Scheidewand in einen Kathodenabtheil und einen Anodenabtheil getrennt ist, eine wässerige Lösung von Baryumsulfid elektrolysirt, und zwar wird für den Anodenabtheil eine Lösung gewählt, die ungefähr 240 g BaS im Liter enthält, also etwa gesättigt ist. Die Kathodenflüssigkeit bildet eine beliebig verdünntere Lösung von Baryumsulfid, z. B. eine solche von 40 bis 50 g BaS im Liter. Als Anode soll eine Eisenplatte dienen. Beträgt die Stromstärke etwa 5 Ampère für 1 qd Anodenfläche, so ist eine Spannung von 1,5 Volt nöthig. Die Temperatur während der Elektrolyse beträgt am besten ungefähr 50°. Als Kathode kann Eisen oder Nickel Verwendung finden. Um die Einwirkung der Kohlensäure der Luft auf den Elektrolyten zu vermeiden, kann dieser mit etwas Petroleum oder Paraffin überschichtet werden. Beim Stromdurchgange reichert sich die Kathodenflüssigkeit an Baryumhydroxyd an, welches bei der hohen Temperatur in Lösung bleibt, aber beim Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisirt. In der Anodenflüssigkeit findet keine Oxydation statt. Der an der Anode entstehende Schwefel scheidet sich in Folge der hohen Concentration der Anodenflüssigkeit nicht aus, sondern addirt sich bald an BaS unter Bildung von Polysulfiden, und es entsteht wohl in der Hauptsache $BaS_2$, welches durch grosse Löslichkeit in Wasser und Beständigkeit sich auszeichnet. Eine Oxydation an der Anode wird wirksam verhindert, weder Thiosulfat noch Sulfat bildet sich, die Eisenanode bleibt metallisch blank und gut leitend. Erst wenn im Verlauf der Elektrolyse die Concentration der Baryumsulfidlösung unter 90 g BaS im Liter sinkt, beginnt an der Anode eine Oxydation, indem zunächst schwer lösliches Baryumthiosulfat gebildet wird, wodurch die Stromleitung erschwert wird. Dieser Zeitpunkt kann leicht daran erkannt werden, dass bei allmählich abnehmender Stromintensität das Voltmeter zu steigen beginnt. Der Versuch muss dann unterbrochen werden. — Um nun auch bei eintretender Verarmung des Elektrolyten an Baryumsulfid die Elektrolyse mit rationeller Stromspannung fortsetzen und eine Oxydation an der Anode verhindern zu können, kann man lösliche Chloride, etwa 100 g im Liter, dem Elektrolyten hinzufügen, wodurch die Leitfähigkeit des letzteren sehr stark erhöht wird. Durch den Zusatz von Chlorid wird die vorher unlösliche Eisenanode zu einer löslichen. Das gebildete Eisenchlorür setzt sich sofort mit dem Schwefelbaryum bez. den Polysulfiden des Baryums in Schwefeleisen und Schwefel um, die im Anodenraum zur Ausscheidung kommen. An der Kathode sammelt sich das Baryumhydroxyd an und krystallisirt beim Erkalten des Elektrolyten aus.

Zur Darstellung von Baryumoxyd und Strontiumoxyd unterwirft A. R. Frank (D. R. P. Nr. 135330) Baryum- bez. Strontiumsalze, z. B. die Carbonate, der Einwirkung der Carbidverbindung derselben Base. Baryumcarbonat bez. Witherit wird z. B. fein gemahlen und mit fein gemahlenem Baryumcarbid, $BaC_2$, gemischt unter Luftabschluss erhitzt. Sobald die rasch auftretende Gasentwickelung aufgehört hat, ist die Reaction beendet, und es ist reines, weisses Baryumoxyd entstanden. Die Reaction verläuft etwa nach folgender Gleichung:

$$3\,BaCO_3 + BaC_2 = 4\,BaO + 5\,CO.$$

Die abziehenden Gase können aufgefangen und anderweitig verwendet werden.

Zur Darstellung der Erdalkalisuperoxydhydrate lässt J. F. Jaubert (D. R. P. Nr. 128418) eine Erdalkalisulfidlösung auf eine Alkalisuperoxydhydratlösung einwirken. Die Baryumsulfidlösung wird erhalten, indem man 110 k rohes, im Handel käufliches Schwefelbaryum fein pulvert, die durch dreimal auf einander folgendes Kochen mit 350 *l* Wasser ausgezogen werden. Die Auszüge werden mit einander vereinigt und ergeben etwa 1 cbm. Man bestimmt dann den Gehalt, nachdem man die Temperatur auf 25 bis 30° zurückgehen hat lassen, so dass Alles in Lösung bleibt. Der gefundene Gehalt ist ungefähr 84 bis 85 k, auf Monosulfid berechnet. — Die zweite Lösung aus Natriumsuperoxydhydrat erhält man, indem man entweder 120 bis 130 k Natriumsuperoxydhydrat (vgl. J. 1901, 529) oder 42 bis 45 k Natriumsuperoxyd des Handels in 1 cbm kaltem Wasser auflöst. Man macht die Gehaltsprobe mit Permanganat. Dieser Gehalt kann je nach den bei der Herstellung der Lösung getroffenen Vorsichtsmaassregeln schwanken, wenn man wasserfreies Superoxyd verwendet. Nach entsprechender Abkühlung müssen sich ungefähr 39 k berechnetes Superoxydanhydrid von 100 Proc. ergeben. — Nach Herstellung dieser beiden Lösungen giesst man die Natriumsuperoxydhydratlösung unter Umrühren in das Baryumsulfid ein. Sofort bemerkt man eine reichliche Bildung von feinen Schuppen mit perlmutterähnlichem Glanz, die aus Baryumsuperoxydhydrat bestehen. Man rührt einige Minuten um, filtrirt, presst ab und wäscht mit reinem, Carbonat nicht enthaltendem Wasser nach. — Man erhält auf diese Weise einen Kuchen aus Baryumsuperoxydhydrat, der je nach dem Grad der Trockne 160 bis 180 k wiegt. Man gelangt zu ähnlichen Ergebnissen, wenn man andere mehr oder weniger lösliche Sulfide, z. B. Schwefelstrontium oder das sehr wenig lösliche Calciumsulfid, verwendet.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 128617 stellt man ein inniges Gemisch von 78 Th. pulverförmigen Natriumsuperoxyds und 74 Th. trocknen Calciumhydrats her und drückt es bei einem Druck von 300 Atm. in einer geeigneten Presse in Mengen von 500 g zusammen, wodurch man sehr harte Cylinder von porzellanartigem Aussehen erhält. Bei diesem Verfahren kann man natürlich die 74 Th. Kalk durch ent-

sprechende Mengen Baryt, Magnesia, Strontian u. s. w. ersetzen. Zur Umsetzung derartiger zusammengedrückter Mischungen in das betreffende Erdalkalisuperoxyd verwendet man für jeden Cylinder von 500 g 5 *l* destillirtes Wasser, mit 1 k Eis vermischt. Dieses Gemisch bringt man in einen emaillirten Eisenbehälter, der seinerseits selbst in Eiswasser eingetaucht ist. Hierauf wirft man den Cylinder in den Behälter und rührt kräftig um, wobei man die Temperatur auf unter + 10° hält. Es entwickelt sich zunächst ein wenig Sauerstoff, worauf die Reaction in Folge der Bildung einer Schicht von Natriumsuperoxydhydrat ruhiger wird. Nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden ist der Cylinder vollständig aufgelöst und man hat nur noch in einem Asbestfilter das gebildete Calciumsuperoxydhydrat abzufiltriren, das je nach den getroffenen Vorsichtsmaassregeln bis 97 Proc. des gesammten activen Sauerstoffes des verwendeten Natriumsuperoxyds enthalten kann. Man wäscht dann auf dem Filter mit destillirtem Wasser den Calciumsuperoxydhydratniederschlag aus und sammelt die verschiedenen Flüssigkeiten, um sie einzuengen, denn sie stellen Lösungen fast reinen Aetznatrons dar. Der erhaltene Kuchen aus Calciumsuperoxydhydrat wird dann wegen der unangenehmen Wirkung der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur in einem geschlossenen Raum getrocknet, worauf man ihn bei einer Temperatur von 100° und darüber vollständig trocknet.

Die Umwandlung von Strontiumsulfat und anderer schwer löslicher Sulfate in die entsprechenden Carbonate geschieht nach F. Gärtner (D. R. P. Nr. 131566) durch Eintragung des betreffenden Sulfats in die Lösung eines durch Kohlensäure zerlegbaren Alkalisalzes und Einleitung von Kohlensäure in diese Lösung. Zur Ermöglichung der Regenerirung des Alkalisalzes in der nach Abscheidung des entstandenen Carbonats verbleibenden Lösung mit Aetzkalk wird ein solches durch Kohlensäure zerlegbares Alkalisalz angewendet, dessen Säure ein mit Alkalisulfat sich umsetzendes Kalksalz bildet. — In eine Lösung von Phenolnatrium, welcher das umzuwandelnde Strontiumsulfat zugesetzt wird, wird Kohlensäure eingeleitet; durch letztere wird Phenolnatrium zerlegt in freies Phenol und Natriumcarbonat, das sich im statu nascendi mit dem Strontiumsulfat zu Natriumsulfat und Strontiumcarbonat umsetzt. In der von dem erhaltenen Strontiumcarbonat abfiltrirten Lösung von Natriumsulfat und Phenol wird das für obigen Process nothwendige Phenolnatrium wieder durch Zusatz von Kalk regenerirt. Letzterer bildet mit Phenol leicht lösliches Phenolcalcium, welches sich mit Natriumsulfat zu Phenolnatrium und Calciumsulfat umsetzt. Die Lösung von Phenolnatrium wird von dem abgeschiedenen Calciumsulfat abfiltrirt und wieder bei dem eingangs erwähnten Umwandlungsprocesse verwerthet. Auf diese Weise wird das für die Umwandlung von Strontiumsulfat in Strontiumcarbonat nothwendige Phenolnatrium in stetem Kreislauf einfach und billig wiedergewonnen.

## Sonstige Verbindungen.

Zur Darstellung von Calciumsuperoxydhydrat behandelt G. F. Jaubert (D. R. P. Nr. 132 706) eine Mischung von gelöschtem Kalk und Natriumsuperoxydhydrat mit wenig Wasser oder Kalkmilch mit einer Lösung von Natriumsuperoxydhydrat und filtrirt die sich bildende Aetznatronlösung ab. — Man mischt z. B. 74 k gelöschten Kalk in Form feinen Pulvers mit 78 k Natriumsuperoxyd und unterwirft das Gemisch der Wirkung feuchter, von Kohlensäure freier Luft. Wenn das Gemisch 100 bis 200 k Wasserdampf absorbirt hat, d. h. wenn eine Probe, der ein wenig Wasser zugesetzt ist, nicht mehr eine merkliche Hitze entwickelt, so rührt man das Gemisch mit kaltem Wasser (beispielsweise mit 5 bis 10 hl) so lange auf, als man das Vorhandensein grosser Mengen an Natriumsuperoxydhydrat in der Lösung nachweisen kann. Hierauf filtrirt man die Aetznatronlösung ab und sammelt das Calciumsuperoxydhydrat. — Man kann sich auch vorher das Natriumsuperoxydhydrat darstellen, dasselbe dann in Wasser auflösen und es zuletzt mit Kalkmilch behandeln. Man vermischt z. B. die mittels 56 k ungelöschten Kalks erhaltene Kalkmilch mit einer Superoxydhydratlösung, die 78 k wasserfreiem Natriumsuperoxyd entspricht und durch Auflösen von 250 k des nach Pat. 120 136 (J. 1901, 529) auskrystallisirten Products in 5 bis 10 hl kaltem Wasser gewonnen ist. Man rührt das Gemisch um und verfährt dann wie im vorherigen Falle. — Das Calciumsuperoxydhydrat soll zum Bleichen von Wolle, Federn und anderen Materialien und zur Oxydation im Allgemeinen verwendet werden.

Zur Herstellung von Bittersalz aus Soole wird diese nach Glenck, Kornmann & Cp. (D. R. P. Nr. 135 834) mit der nach Ausweis der Analyse erforderlichen Menge Aetzkalk, der vorher mit Wasser gelöscht wurde, sowie zugleich mit dem Gyps aussalzenden Salze versetzt und anhaltend gerührt. Der Zusatz des letzteren Salzes ist so bemessen, dass das ausfallende Gemenge den Gyps in einem geringen Ueberschuss über das moleculare Verhältniss zum Magnesiumhydroxyd enthält; bei Verwendung von Sulfaten ist deren Zusatz unter Berücksichtigung der platzgreifenden Bildung von Chlorcalcium aus dem vorhandenen Chlormagnesium zu bemessen. Das Rühren ist etwa 30 Stunden lang fortzusetzen. Das ausgefallene Gemenge von Magnesiumhydroxyd und Gyps wird mittels Filterpresse von der Soole getrennt und durch Waschen mit Wasser möglichst vollständig von anhängender Soole befreit; jedoch darf dieses Waschen nicht zu lange fortgesetzt werden, um nicht zu viel Gyps durch Lösung zu entfernen. Nach dem Waschen werden die Filterkuchen mit Wasser verrührt; sodann leitet man unter stetem Rühren Kohlensäure (z. B. gereinigte Ofengase) ein und zugleich auch Wasserdampf, um der Bildung von löslichem doppeltkohlensaurem Magnesium und doppeltkohlensaurem Kalk, welche bei Ueberschuss von Kohlensäure leicht entstehen, vorzubeugen. Sobald die heisse Masse Cur-

cumapapier nicht mehr bräunt, also alles Magnesiumhydroxyd in Carbonat übergeführt ist, was nach etwa zwölfstündigem Rühren erreicht ist, lässt man setzen, zieht die klare Lösung ab und behandelt den Rückstand wiederholt mit heissem Wasser, bis kein Magnesiumsulfat mehr in Lösung geht. Die erhaltenen wässerigen Lösungen, welche ganz oder fast ganz frei von Kalk sind, werden gereinigt, event. durch Eindampfen concentrirt und abgekühlt, wobei Bittersalz ($MgSO_4 . 7 H_2O$) auskrystallisirt. Das verwendete gypsaussalzende Salz findet sich in der beim Versieden der Soole hinterbleibenden Mutterlauge wieder, die somit zur Darstellung neuer Mengen von Bittersalz in den Betrieb zurückkehrt. (Die Verarbeitung von Kieserit dürfte vortheilhafter sein.)

Die Bildung schwer löslicher Niederschläge bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden untersuchten M. Le Blanc und E. Bindschedler (Z. Elektr. 1902, 255). Ob die elektrolytische Darstellungsweise des Chromgelbs nach der Luckow'schen Vorschrift (J. 1897, 406) wirthschaftlich dem rein chemischen Verfahren vorzuziehen ist, erscheint zweifelhaft und lässt sich jedenfalls nicht ohne Weiteres entscheiden. Von wesentlicher Bedeutung wird es sein, welche Farbentöne das elektrochemische Verfahren zu erzielen gestattet.

Herstellung von Oxyden. E. R. Besemfelder (D. R. P. Nr. 125 986) hat das durch Pat. 123 862 (J. 1901, 463) bekannte Verfahren zur Darstellung von Oxyden, insbesondere ätzenden Oxyden, aus den betreffenden Haloïd- oder Sauerstoffsalzen, dahin geändert, dass auf die abwechselnde Einwirkung von Wasserdampf und Luft auf das in den Generator gelieferte kohlenstoffhaltige Gemisch, also auch auf die Erzeugung von Wassergas und Generator- oder Abgas und damit auf die Trennung der verschiedenen, der auf einander folgenden Einwirkung von Wasserdampf und Luft ihre Entstehung verdankenden, gasförmigen Producte verzichtet wird, vielmehr das für die Reaction im Generator vorbereitete Gemisch der gleichzeitigen Einwirkung von Wasserdampf und Luft ausgesetzt wird, wodurch nur ein Gas gebildet und die Apparatur nur von innen durch transportirte Wärme beheizt wird.

Bei der Herstellung antimonsaurer Alkalien in grösserem Maassstabe zeigt sich nach R. Rickmann (D. R. P. Nr. 134 774) der Uebelstand, dass das aus Antimon bez. Antimonoxyd oder Schwefelantimon, Salpeter und Alkalihydrat in bekannter Weise gebildete Antimoniat als zusammengesinterte, missfarbige Masse auftritt. Ein derartiges Präparat ist für viele Zwecke, z. B. zum Weissfärben von Glas, Emaille und Glasuren, nicht zu verwenden. Für diesen Zweck muss das antimonsaure Alkali ein weisses, amorphes Pulver darstellen. In einer entsprechenden Form erhält man es, auch beim Arbeiten mit grösseren Mengen, also auch bei fabrikmässiger Herstellung, wenn man dem üblichen Schmelzgemenge eine grössere Menge eines an der Reaction nicht theilnehmenden Körpers, z. B. Kochsalz, Soda u. dgl. zusetzt. Nach dem Auslaugen hinterbleibt das antimonsaure Alkali bei dieser Arbeitsweise

als trockene weisse, amorphe Masse. Durch die Anwesenheit an der Reaction nicht theilnehmender Verbindungen wird dieselbe verlangsamt und ein Zusammensintern der antimonsauren Alkalien verhindert; auch werden letztere gegen dle reducirende Wirkung der Feuerungsgase geschützt.

Herstellung von Metallsulfaten und Alkalien. Nach H. Palas und F. Cotta (D. R. P. Nr. 127 423) verwendet man z. B. bei Herstellung von Kupfersulfat einen Behälter, der durch zwei im Abstande von 1 cm von einander entfernt angebrachte lothrecht stehende, poröse Scheidewände in drei Abtheilungen getheilt ist. Man kann die Anordnung so treffen, dass die Abtheilungen concentrisch zu einander angeordnet sind, wobei die äussere Abtheilung den Anoden-, die innere Abtheilung den Kathodenraum darstellen, welche beide durch einen ringförmigen Zwischenraum von einander getrennt sind. In den Anodenraum bringt man eine Menge von die lösliche Anode darstellenden Kupferabfällen und giesst darüber dann weiter eine mit Schwefelsäure schwach angesäuerte Lösung von Kupfersulfat. Der innere Kathodenraum enthält eine der Einwirkung von Alkalihydrat widerstehende, nicht angreifbare Kathode von grosser Oberfläche und ist mit einer etwas alkalisch gemachten, die Kathodenflüssigkeit darstellenden Lösung von Alkalisulfat gefüllt. Die mittlere ringförmige Abtheilung, welche die von den porösen Scheidewänden fern zu haltenden Zersetzungproducte aufzunehmen hat, enthält zweckmässigerweise etwa 20proc. Schwefelsäure oder eine mit Schwefelsäure schwach angesäuerte, sehr concentrirte Lösung eines Alkalisulfates. Diese Lösung führt eine geringe Menge des durch die die Anode von der mittleren Abtheilung trennende Scheidewand dialysirten Metallsulfates mit sich fort, während das durch die andere Scheidewand dialysirte Alkalihydrat durch die Schwefelsäure neutralisirt wird. Die Schnelligkeit der Circulation wird nun so geregelt, dass man auf 40 *l* in der Stunde für jede Zelle einen Strom von 25 bis 30 Amp. und 4 Volt gebraucht. Unter diesen Bedingungen beträgt der Verlust an Kupfersulfat in Folge der Dialyse weniger als 4 Proc. der theoretischen Ausbeute; ebenso verhält es sich mit dem Verlust an kaustischem Alkali.

Verfahren zur Darstellung reiner Kohlensäure neben Natriumbisulfit aus Natriumcarbonat von H. Howard (D. R. P. Nr. 132 623) ist dadurch gekennzeichnet, dass man das event. gelöste Natriumcarbonat mit einer Natriumbisulfitlösung zersetzt, die durch Sättigen der bei dieser Zersetzung neben der reinen Kohlensäure entstehenden neutralen Sulfitlösung mit Schwefligsäuregas aus Schwefelöfen (Kiesöfen u. s. w.) erhalten wird, und dabei einen Theil der Bisulfitlösung je nach Erforderniss zur Verwendung zu irgend welchen Zwecken absondert.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 135 552) wird an Stelle eines Theiles der erhaltenen Bisulfitlösung ein Theil der gebildeten neutralen Sulfitlösung zu anderweitiger Verwendung abgesondert.

Darstellung natriumpolysulfidhaltiger Salze geschieht nach E. Erdmann (D. R. P. Nr. 132 265) durch Einleiten solcher Gase, welche sich beim Schweelen von bituminösen Körpern oder beim Destilliren der durch den Schweelprocess entstandenen Producte bilden, in Kreosotnatronlauge, Trennung des Kreosots von der wässerigen Lösung, Eindampfen der letzteren und Ausscheidung der Hauptmenge der Soda durch Krystallisation. 10 hl Kreosotnatronlauge, erhalten durch Behandlung von Braunkohlentheeröl mit Natronlauge von 40° B., werden in einen geschlossenen eisernen Behälter gegeben und die Destillationsgase so lange durchgesaugt oder durchgedrückt, bis alles Kreosot abgeschieden ist. Die wässerige, mit den Destillationsgasen gesättigte Flüssigkeit wird von dem aufschwimmenden Oele getrennt und zur Trockne gedampft. Die Analyse des bei 120° getrockneten Rückstandes ergab:

| | |
|---|---|
| $Na_2S_2$ | 39,8 Proc. |
| S (als Polysulfid an Natrium gebunden) | 0,4 „ |
| $Na_2CO_3$ | 13,5 „ |
| $Na_2S_2O_3$ | 19,7 „ |
| $Na_2SO_3$ | 3,5 „ |
| $Na_2SO_4$ | 5,8 „ |
| Na (an organische Säuren gebunden) | 1,6 „ |
| Hydratwasser und organ. Substanz (diff.) | 15,7 „ |

An Stelle der Destillationsgase können die Schweelgase mehrere Tage lang durch eine concentrirte Kreosotnatronlauge gedrückt werden. Das anfangs dickflüssige Kreosotnatron wird während des Durchleitens dünnflüssig. Während sich Kreosot abscheidet, findet gleichzeitig eine starke Krystallisation von Soda am Boden des Behälters statt. Nach Beendigung der Fällung wird die Flüssigkeit abgezogen und das Oel abgehoben. Die Salzlösung beträgt an Volumen etwa $^2/_5$ des Oeles. Die Analyse der wässerigen Lösung ergab einen Gehalt von 7,6 Proc. Polysulfid (als $Na_2S_2$ berechnet) und 10,1 Proc. kohlensaurem Natron.

Darstellung von Thionylchlorid nach W. Majert (D. R. P. Nr. 136 870). Bekanntlich erhält man Thionylchlorid durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf zweifach Chlorschwefel bei einer Temperatur von 0° in einer Ausbeute von etwa 80 Proc. Der Verlust von 20 Proc. rührt daher, dass bei dem allmählichen Hinzutritt des Schwefeltrioxyds zum zweifach Chlorschwefel sich Schwefeldioxyd entwickelt, dieses einen Theil des nur schwach gebundenen Chlors mit sich fortführt und auf diese Weise die Möglichkeit genommen ist, die Reaction vollständig im Sinne der Gleichung

$$SO_3 + SCl_2 = SOCl_2 + SO_2$$

verlaufen zu lassen. Sorgt man jedoch, sei es durch starke Abkühlung des Reactionsgemisches auf mindestens minus 10°, also unter den Siedepunkt des Schwefeldioxyds, sei es durch Arbeiten unter Druck dafür, dass Schwefeldioxyd nicht eher entweichen und kein Chlor mit sich fortführen kann, bevor die Reaction der gesammten Massen vollendet ist,

so hebt man hiermit den gerügten Uebelstand und erzielt eine fast theoretische Ausbeute.

Zur directen Gewinnung von chemisch reiner Borsäure wird nach A. Partheil und J. Rose (D. R. P. Nr. 136 181) die Borsäure den sauren Lösungen der Rohmaterialien mit Hilfe von Lösungsmitteln entzogen, die sich mit den Borsäurelösungen nicht mischen, wie z. B. mit Aether, Essigäther oder Chloroform. 150 k Pandermit werden mit 223 k 25proc. Salzsäure gemischt, diese Mischung erwärmt und unter Hinzufügen von 220 k Wasser in Lösung gebracht, zur Krystallisation eine Zeit lang sich selbst überlassen und später die ausgeschiedenen Borsäurekrystalle durch Filterpressen von der salzsauren Mutterlauge befreit. Letztere nun, welche unter Umständen bis zu 30 Proc. der in den Rohmaterialien enthaltenen Borsäure in Lösung hat, wird in geeigneten Extractionsapparaten einem die saure Lösung durchfliessenden Strome von Aether ausgesetzt und ihr dadurch sämmtliche Borsäure entzogen.

Borax in Süd-Oregon. Nach Dennis (Eng. Min. 73, 581) wird Borax aus einem Boraxlager in Harney-County, Südost-Oregon, gewonnen. Die Gegend ist eine baumlose Ebene, deren Fläche mit einer mehrere Zoll starken Natriumborat-Incrustation überdeckt ist. Dieses Rohborat enthält noch Natriumchlorid, -sulfat und -carbonat. Im Sommer wird die Kruste zusammengeschaufelt, in kurzer Zeit bildet sich eine neue Incrustation. Die Gewinnung des Rohmaterials geschieht nur im Sommer. Das Rohmaterial hält 5 bis 20 Proc. Borsäure; es wird in Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und Chlor oder Schwefelsäure eingeführt. Nach 24 Stunden geht die geklärte Lösung zur Krystallisation.

Die Darstellung überschwefelsaurer Salze durch Elektrolyse ohne Diaphragma untersuchten E. Müller und O. Friedberger (Z. Elektr. 1902, 230). Kaliumpersulfat lässt sich in saurer Lösung ohne Diaphragma mit einer Stromausbeute von etwa 35 Proc. bei hoher kathodischer Stromdichte darstellen, Ammoniumpersulfat unter Zusatz von Chromat mit einer Ausbeute von 80 Proc., wenn man von einer neutralen Lösung ausgeht und durch Zusatz von Schwefelsäure das entstehende Ammoniak möglichst neutralisirt. Die Ausbeute steht der mit Diaphragma zu erzielenden nicht nach, während die Spannung bedeutend niedriger ist (5,9 gegen 8 Volt).

Herstellung von Schwefelkohlenstoff im elektrischen Ofen von E. R. Taylor (Trans. Am. Elektr. 1902, 115). Der Ofen besteht aus zwei aufrecht stehenden, concentrischen, gemauerten Cylindern, deren innerer Kohle enthält, während der Zwischenraum mit Schwefel ausgefüllt wird, im unteren Theile sind zwei Kohlenelektroden eingesetzt, welche die Erhitzung und Verbrennung der niedersinkenden Masse bewirken. Der Kohlenabbrand soll gering sein.

Die Schmelzung der Kohle durch Elektricität unter einem Druck von etwa 1500 Atm. beschreibt A. Ludwig (Z. angew. 1902, 273). Bei der Schmelzung der Kohle sind drei Vorgänge von Bedeutung:

1. Die Ueberführung des festen Aggregatzustandes in den flüssigen. 2. Das Eintreten der Nichtleitfähigkeit (des Durchsichtigwerdens und der Volumverminderung). 3. Eine Aenderung ihres Energie-Inhalts. Alle diese Reactionen zusammengenommen, dürften vom Beginn bis zu ihrer Vollendung eine Zeit von etwa 2 Secunden beanspruchen. Diese Zeit ist aber auch ausreichend, um die Schmelzung der Kohle, bez. die Ueberführung derselben in Diamant zu bewerkstelligen.

Calciumsilicid, $CaSi_2$, besprechen H. Moissan und W. Dilthey (Ber. deutsch. 1902, 1106).

Die Herstellung von Carborundum und Graphit an den Niagara-Fällen beschreibt F. A. Fitzgerald bez. Pietrusky (Chem. Zft. 2, 1). In der Carborundumfabrik stehen 14 Oefen von etwa 5 m Länge, 1,6 m Breite und Höhe. Als Rohstoffe dienen Sand, Koks, Sägemehl. Die Oefen, welche die Form einer länglichen Kiste haben, werden aus Ziegelsteinen aufgeführt. Die einzigen beständigen Theile derselben sind die schmalen Seitenwände, während die übrigen Theile bei jedem Brande erneuert werden müssen. Diese schmalen Seitenwände sind daher auch sehr solide in einer Dicke von ungefähr 0,6 m gestellt. In ihrer Mitte sind 60 Kohlenstäbe eingesetzt von 8 cm Länge und 8 cm Durchmesser, deren äussere Enden von einem quadratförmigen Eisenrahmen eingeschlossen sind, an welchen eine starke Platte angeschraubt ist. Letztere ist, entsprechend den 60 Kohlenstäben, mit 60 Löchern versehen, von denen jedes einen kurzen Kupferstift enthält, welcher genau in ein in jeden der Kohlenstäbe gebohrtes Loch passt. Jede der beiden Platten ist mit 4 Projectionen versehen, an welche die den elektrischen Strom zuführenden Kabel angeschlossen werden. Der zwischen der inneren Seite der Platten und den Enden der Kohlenstäbe befindliche freie Raum wird dicht mit Graphit ausgefüllt. Die langen Seitenwände des Ofens werden zunächst bis zu einer Höhe von 1 m aufgeführt, worauf man den Ofen mit der Mischung auffüllt, bis er gut halbvoll ist. Um zu verhindern, dass die Mischung mit den Kohlenstäben in Berührung kommt, hat man zuvor in einer Entfernung von ungefähr 10 cm von den inneren Enden der letzteren eine Platte Eisenblech eingestellt. Hierauf höhlt man in der aufgefüllten Masse von einem Ende des Ofens bis zum anderen eine halbkreisförmige Vertiefung aus, so dass ihr Boden sich etwas oberhalb der untersten Reihe der Kohlenstäbe befindet. In diese Furche wird der Kern eingeführt, dessen Menge vorher abgewogen worden ist, um die richtige Grösse zu erzielen, worauf er oben mit der Hand abgerundet wird. Der so gebildete Kern besteht hiernach aus einem soliden Cylinder von 0,6 m Durchmesser und etwa 4 m Länge. Für 1 Ofen sind etwa 500 k neuer Kernmasse, d. h. solcher Masse, welche direct aus dem Kernbehälter zugeführt wird, oder 400 k alter Kernmasse, d. h. von der bereits einmal gebrauchten und in dem Ofen als Rückstand verbliebenen Masse erforderlich. Die Verbindung zwischen dem Kern und den Kohlenstäben wird hierauf dadurch hergestellt, dass fein gemahlener Koks in die Zwischenräume zwischen den

Enden der letzteren und den Eisenblechplatten eingefüllt wird. Die Seitenwände werden sodann bis zu ungefähr 1,5 m erhöht, die Eisenblechplatten werden herausgenommen und die Mischung wird bis zu einer Höhe von etwa 2,5 m gehäuft, worauf der elektrische Strom zugelassen werden kann. — Der von der Niagara Falls Power Co. gelieferte elektrische Strom von 2200 Volts wird durch einen Transformator in einen Strom von 185 Volts umgewandelt. Mit Hilfe eines Regulators lässt er sich auf 250 Volt erhöhen bez. auf 100 Volt erniedrigen. Durch den hierbei eintretenden Kraftverlust von etwa 4 Proc. werden hiernach mindestens 40 elektrische Pf. in Wärme umgesetzt. Von dem Regulator wird der Strom dem Ofenraum durch 2 Kupferstangen zugeführt, die eine Durchschnittsfläche von 50 qc haben, und durch schwere Kabel mit den Ansätzen der schmalen Ofenwände verbunden sind. Vervollständigt wird die elektrische Anlage durch einen in dem Transformatorraum aufgestellten Wasserrheostat, durch welchen der Strom nach Belieben unterbrochen werden kann. — Nachdem der Strom angelassen worden, ist während der ersten halben Stunde keine Veränderung in dem Ofen erkennbar. Dann lässt sich ein eigenthümlicher Geruch wahrnehmen, welcher von den ausströmenden Gasen herrührt, die sich mit leichter Explosion entzünden. Nach 3 bis 4 Stunden ist der ganze Ofen vollständig in eine züngelnde blaue Flamme von Kohlenoxyd eingehüllt. Während eines Brandes gibt ein Ofen $5^1/_2$ t dieses Gases ab. Nach 4 bis 5 Stunden beginnt die Decke des Ofens allmählich einzusinken, an der Oberfläche bilden sich Spalten, aus denen die gelben Natriumdämpfe herausquellen.

Zur Herstellung von G r a p h i t aus Anthracit dienen dieselben Oefen. Auch hier wird in der Mitte der Beschickung aus Kohlenstäben ein Kern gebildet, welcher die beiderseitigen Elektroden verbindet, weil Kohle in kaltem Zustande ein schlechter Leiter für den elektrischen Strom ist. Sobald der Ofen gefüllt und geschlossen ist, wird der Strom angedreht und die Temperatur zunächst bis zu einem Punkt erhöht, bei welchem der in der Kohle enthaltene Kohlenstoff sich mit den Aschenbestandtheilen zu den verschiedenen entsprechenden Carbiden vereinigt. Die Temperatur wird sodann weiter gesteigert bis zu dem Punkte, bei welchem die Carbide wieder zersetzt werden; die hauptsächlichen ursprünglichen Aschenbestandtheile, nämlich Kieselsäure, Eisen und Aluminium, werden dabei in Dampfform abgegeben und der Kohlenstoff bleibt in Form von Graphit zurück, frei von amorphen Kohlenstoffen. — Die Reinheit des Productes von Aschenbestandtheilen hängt von der Höhe der Temperatur ab, welcher die Kohle in dem elektrischen Ofen unterworfen worden ist. Für gewöhnliche industrielle Zwecke hat es sich herausgestellt, dass es genügt, den Aschengehalt unterhalb 10 Proc. des Graphits zu halten. Falls für einen bestimmten Zweck ein besonders reiner Graphit gewünscht wird, so ist eben nur nöthig, das zur Gewinnung desselben verwandte Rohmaterial eine genügende Zeit einer Temperatur zu unterwerfen, bei welcher die in demselben enthaltenen

Verunreinigungen sich verflüchtigen. Aus Anthracitkohle, welche 5,8 Proc. Aschenbestandtheile enthielt, ist in dieser Weise ein Graphit erzielt, welcher nur 0,033 Proc. Asche aufwies. — Eine Abtheilung der Fabrik beschäftigt sich mit der Herstellung von Graphitelektroden. Als Rohmaterialien hierfür werden Petroleumkoks und -Pech benutzt. Nachdem man der Masse ein carbidbildendes Material in Form von Kieselerde oder Eisenoxyd zugesetzt hat, bildet man aus derselben in gleicher Weise, wie die gewöhnlichen Lichtkohlenstifte, Elektroden und unterwirft diese sodann elektrischer Behandlung. Als Ofen wird gleichfalls der Carborundumofen benutzt. Die Temperatur wird hoch genug gesteigert, um Stoffe, wie Eisen, Aluminium und Kieselerde, zu verdampfen, so dass die fertigen Elektroden nur noch 0,1 bis 0,5 Proc. Aschenbestandtheile enthalten. Während Elektroden aus amorpher Kohle eine Dichte von 1,90 und einen elektrischen Widerstand von 0,00124 $\Omega$ auf 1 Quadratzoll besitzen, stellt sich die Dichte der Graphitelektroden auf 2,19 und ihr elektrischer Widerstand auf 0,00032 $\Omega$. Ein besonderer Vorzug der Graphitelektroden ist ihre Widerstandsfähigkeit bei der Kochsalzelektrolyse.

Aufschliessung zur Glühstrumpffabrikation dienender Rohstoffe. Nach L. Weiss (D. R. P. Nr. 129416) wird das Rohmaterial, das aus Monacitsanden verschiedener Zusammensetzung oder aus verbrauchten Glühstrümpfen bestehen kann, mit der entsprechenden Menge Kohle im elektrischen Ofen zusammengeschmolzen. Bei Monacitsand sind auf je 100 k etwa 30 bis 40 k Koks zu verwenden. Es entsteht dabei ein gelbgefärbtes, metallisch glänzendes Gemenge von Carbiden der betreffenden Metalle, das sich leicht unter Entwickelung von Acetylen und Aethylen in geeigneten Säuren löst; bei Anwendung von weniger Kohle bildet sich ein braunes, nicht metallisch glänzendes Carbid, das mit Säuren Methan, gemengt mit mehr oder weniger Wasserstoff, liefert, weil bei dieser Schmelzoperation Carbide von verschiedener Zusammensetzung sowie auch Metalle entstehen. Die saure Lösung des Schmelzproductes enthält keine Phosphorsäure, da der Phosphor zum grössten Theil beim Schmelzprocess als solcher verbrennt, zum kleinsten Theil beim Lösen als Phosphorwasserstoff entweicht. Ebenso entweicht das aus den Silicaten der Sande herstammende Silicium beim Lösen als Siliciumwasserstoff. — Auch Glühstrumpfreste lassen sich glatt durch Schmelzen mit Kohle in weisses, metallglänzendes Thorcarbid, gemischt mit Cercarbid, verwandeln, das sich leicht in Salpetersäure löst, so dass meistens ein direct wieder verwendbares Thornitrat gewonnen wird. Ueberschüssige Kohle verwandelt sich beim Schmelzprocess in krystallisirten Graphit, der beim Lösen in Säure zurückbleibt und entsprechende Verwendung finden kann. Die abfiltrirte saure Lösung der aufgeschlossenen Monacitsande wird nach den üblichen Methoden fractionirt, wobei das Thor zuerst ausfällt.

Chemie der Monacitbestandtheile bespricht G. P. Drossbach (Ber. deutsch. 1902, 2826), — J. Schilling (Z. angew. 1902,

870) das Vorkommen der Thorerde im Mineralreiche, besonders die Monacitablagerungen in Brasilien und Carolina; — E. Benz (das. S. 287) die Thoriumbestimmung im Monacitsande.

Verfahren zur Darstellung von Hydroxylamin durch elektrolytische Reduction von Salpetersäure von Böhringer & Söhne (D. R. P. Nr. 133457) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolyse in Gegenwart von Schwefelsäure bei niederer Temperatur vorgenommen und die Salpetersäure allmählich nach Maassgabe ihres Verbrauches hinzugefügt wird. Der Kathodenraum eines Elektrolyseurs wird mit 6 k 50proc. Schwefelsäure beschickt, der durch ein Diaphragma abgetrennte Anodenraum enthält ebenfalls 50proc. Schwefelsäure. Beide Abtheilungen sind mit Kühlvorrichtungen versehen. Die Kathode besteht aus gut amalgamirtem Blei, die Anode bildet reines Blei. Man sendet nun unter starker Kühlung einen Strom von 60 bis 120 Amp. auf 1 qd durch das Bad und lässt langsam mittels Tropfapparates 2 k 50proc. Salpetersäure so zufliessen, dass stets eine eben deutliche Wasserstoffentwickelung an der Kathode bemerkbar ist, wobei die Kathodenflüssigkeit fortwährend kräftig gerührt wird. Die Temperatur darf während des Versuches weder im Kathoden- noch im Anodenraum über 20° steigen. Wenn Alles eingetragen ist, wird noch so lange weiter reducirt, bis sich in einer Probe der Kathodenlauge keine Salpetersäure mehr nachweisen lässt. Das entstandene Hydroxylamin wird sodann als Sulfat oder Chlorhydrat nach bekannten Methoden aus der Reactionsflüssigkeit isolirt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 137 697) wird der Kathodenraum einer elektrolytischen Zersetzungszelle mit 6 k einer 20proc. Salzsäure beschickt, der durch Diaphragma abgetrennte Anodenraum enthält 50proc. Schwefelsäure. Beide Abtheilungen sind mit guten Kühlvorrichtungen versehen, im Kathodenraum ist ein Rührwerk angebracht. Als Kathode verwendet man Zinn oder auch eine indifferente Kathode unter Zusatz von ungefähr 10 g Zinnschwamm im Liter Kathodenflüssigkeit; die Anode besteht aus Blei. Man schickt nun unter starker Kühlung einen Strom von 60 bis 120 Amp. auf 1 qd durch das Bad und lässt allmählich 2 k 50proc. Salpetersäure in dem Maasse zufliessen, dass stets eine eben deutliche Wasserstoffentwickelung an der Kathode wahrnehmbar ist. Im Uebrigen gelten die im Hauptpatent angegebenen Versuchsbedingungen.

Zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxydlösung will P. L. Hulin (D. R. P. Nr. 132 090) Natriumsuperoxyd in einer Lösung von Fluorwasserstoffsäure bei ziemlich niedriger Temperatur lösen. Es bildet sich so eine wässerige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und Fluornatrium:

$$Na_2O_2 + 2HF + nH_2O = 2NaF + H_2O_2 + nH_2O.$$

Diese Lösung wird sodann in geeigneten Verhältnissen und unter den gewünschten Bedingungen mit Fluoraluminium behandelt, um dieses Salz mit Fluornatrium zu vereinigen. Es bildet sich das unlösliche Doppelfluorid des Aluminiums und Natriums oder künstlicher Kryolith

$Al_2F_6 . 6 NaF$. Auf diese Weise wird das Natriumsalz, welches in der Wasserstoffsuperoxydlösung gelöst war, entfernt. Man filtrirt, um den Niederschlag abzutrennen, und erhält so eine geeignete Wasserstoffsuperoxydlösung, die praktisch frei von schädlichen Verbindungen ist. Die zuvor bereitete Lösung von Fluorwasserstoffsäure kann schon das Fluoraluminium in Form von sogenannter Fluoraluminiumfluorwasserstoffsäure $Al_2F_6 . 6 HF + nH_2O$ gelöst enthalten. Es genügt alsdann, mit der erforderlichen Vorsicht das Natriumsuperoxyd zu dieser Lösung hinzuzufügen. Der unlösliche Kryolith bildet sich so ohne weiteren Zusatz:

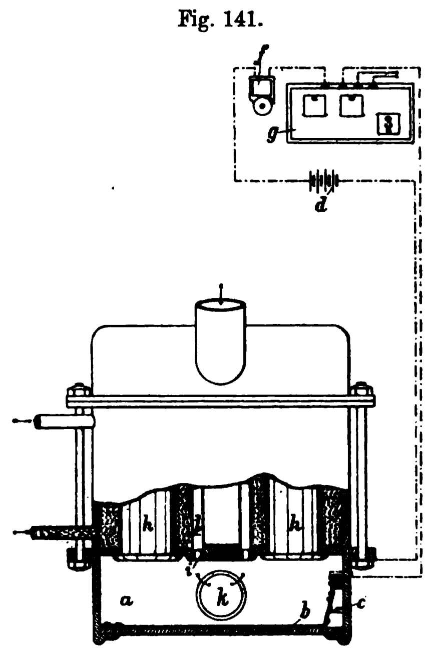
$$3 Na_2O_2 + Al_2F_6 . 6 HF = Al_2F_6 . 6 NaF + 3 H_2O_2.$$

Die Natriumsuperoxydlösung kann mit dem erforderlichen Ueberschuss von Flusssäure versetzt werden. Man erhält so eine Lösung, welche Fluornatrium, Flusssäure und Wasserstoffsuperoxyd enthält. Alsdann fügt man die erforderliche Menge Aluminiumhydrat hinzu, welche sich in Fluoraluminium und schliesslich in unlöslichen Kryolith umwandelt.

Ozonapparat mit Wasserkühlung. Nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 133 759) ist es für den ordnungsmässigen und sicheren Betrieb von Ozonanlagen von grösster Wichtigkeit, dass das Aufsichtspersonal eine etwaige Störung oder Beschädigung der im Betriebe befindlichen Ozonapparate so zeitig erkennen kann, dass weitgehende und gefährliche Betriebsstörungen der Anlage rechtzeitig verhindert werden können. In den neueren Ozonapparaten werden bekanntlich die Röhren, in welchen die Ozonerzeugung zufolge Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf Luft oder reinen Sauerstoff vor sich geht, durch continuirlich zu- und abgeführtes Wasser gekühlt. Beim Betriebe derartiger Apparate kann es vorkommen, dass das Kühlwasser zufolge Beschädigung einer Ozonröhre einen Weg in den Sammelraum für das ozonisirte Gasgemisch findet. Würde dieses Wasser in dem Gasraume bis zu einer gewissen Höhe ansteigen, so würde es auch durch das in diesen Raum mündende Ableitungsrohr für die Gase eintreten und auch den Betrieb der übrigen, noch unversehrt gebliebenen Apparate der Anlage gefährden. Um dies zu verhindern und die Ausserbetriebsetzung des beschädigten Apparates alsbald nach seinem Intactwerden zu ermöglichen, wird der vorliegenden Erfindung gemäss eine bei Eintreten von Flüssigkeit in den Gasraum der Apparate selbstthätig functionirende Signaleinrichtung vorgesehen. In Fig. 141 (S. 404) ist eine Ausführungsart einer derartigen Signaleinrichtung in Verbindung mit einem Ozonapparat der Siemenstype veranschaulicht. In dem dargestellten Falle besteht die Signaleinrichtung aus einem am Boden des unteren Gasraumes *a* des Ozonapparates horizontal ausgespannten Papierstreifen *b* (Fliesspapier), welcher in unversehrtem Zustande bei *c* einen Federcontact geöffnet hält. An den beiden Theilen dieses Contactes ist eine aus einer Batterie *d*, einem Wecker *f* und einem Tableau *g* bestehende Signalanlage angeschlossen. Tritt nun zufolge Durchschlagens der äusseren Rohrwand einer der Ozonröhren *h*, z. B. bei *l*, ein Theil des diese Röhren continuir-

lich umkreisenden Kühlwassers durch die Oeffnung *i* in den unteren Gasraum *a* ein, so wird das auf dem Boden dieses Gasraumes ausgespannte Papierband durchnässt und aufgeweicht, so dass es schliesslich zerreisst. Demzufolge wird der Stromkreis der Signalbatterie *d* über den Contact bei *c* geschlossen und durch Ertönen des Läutewerkes *f* die Beschädigung des Apparates gemeldet. Gleichzeitig fällt an dem Tableau *g* eine bestimmte Klappe, welche den gerade beschädigten Apparat bezeichnet. Dieser Apparat kann dann sofort ausser Betrieb gesetzt werden, ehe Wasser durch das in den Gasraum mündende Ableitungsrohr *k* weiter fortgeführt worden ist. Die in dem Gasraum der Ozonapparate anzubringende Contactvorrichtung kann natürlich auf die verschiedenste Weise direct oder indirect durch das in diesen Raum eintretende Wasser bethätigt werden.

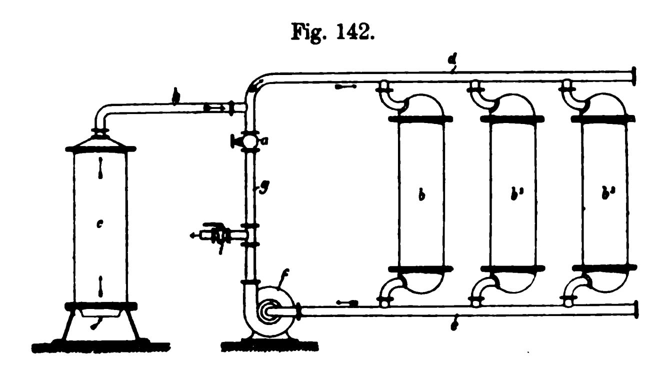
Fig. 141.




Darstellung hochozonisirter Luft. Nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 134 929) stellt sich die Ausbeute an Ozon am günstigsten, wenn ein grosser Luftstrom der Ozonisirung unterworfen wird. Hierbei gelingt es aber nur, geringprocentige Ozonmischungen zu erhalten, während für bestimmte Zwecke gerade die Verwendung hochprocentiger Ozonmischungen erforderlich ist, weil die Ozonwirkung erst oberhalb eines gewissen Concentrationsgrades eintritt. Dies ist beispielsweise bei der Sterilisirung des Wassers durch Ozon der Fall. Um auch unter Verwendung eines Luftüberschusses hochprocentige Ozonmischungen herzustellen, wird die Luft in einem geschlossenen Kreislaufe, ohne erst die Verbrauchsstelle zu berühren, des Oefteren durch den Entladungsraum eines Ozonapparates geführt. Die Luft wird dem Ozonisirungsapparat $b_1$ (Fig. 142) durch die Rohrleitung *d* zugeführt, während die ozonisirte Luft durch die Leitung *e* abgeführt wird. Die ozonisirte Luft gelangt dann in den Ventilator bez. Compressor *f* und wird von diesem in die Rohrleitung *g* gebracht, von welcher sie wiederum in die Leitung *d* eintritt. Um von dem Verbrauche des Ozons für die Benutzung desselben unabhängig den Kreislauf aufrecht zu erhalten, ist ein Ventil *a* in die Leitung *g* eingeschaltet. Durch die Stellung des

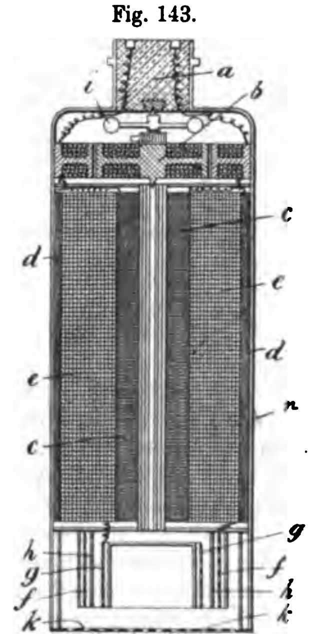
Ventils *a* und durch die Stellung eines zwischen dem Ventile *a* und dem Compressor *f* eingeschalteten Hahnes *i* zur Entnahme von Ozon kann die Menge desselben geregelt werden. Bei der Leitung *d* ist ein Rohr *h* an-

Fig. 142.



gebracht, welches in *d* mündet. Entsprechend der aus *i* erfolgten Entnahme des Ozons wird die fehlende Luft aus *h* selbstthätig angesaugt. Es findet also ein steter Ersatz der entnommenen Luft statt, so dass also der Kreislauf aufrecht erhalten wird. Die durch *h* zugeführte Luft wird vorher in dem Trockenapparat *c* getrocknet.

Fig. 143.



Apparat zur Erzeugung von Ozon nach W. A. Swan und J. P. Morris (D. R. P. Nr. 131 398). In einem Gehäuse *n* (Fig. 143) befinden sich ein cylindrischer Transformator *ce* und ein aus den Theilen *fgh* bestehender Ozonisator. In den Stromkreis des Transformators kann ein Condensator *d* eingeschaltet sein. Ausserdem befindet sich oberhalb des Transformators ein kleiner elektrischer Motor *b*, auf dessen Spindel ein Luftpropeller *i* aufsitzt. Den oberen Abschluss des Gehäuses bildet der Pflock *a*, welcher zwei Contactstücke enthält, während der Boden des Gehäuses durch die Oeffnungen *k* mit der Luft in Verbindung steht. — Der Pflock *a*, mit Hilfe dessen der Apparat in die Glühlampensockel eingesetzt werden kann, leitet den elektrischen Strom, falls Gleichstrom benutzt wird, durch den Motor *b*, welcher, in Umdrehung versetzt, den Strom abwechselnd unterbricht und schliesst und dadurch in Wechselstrom verwandelt. Der Strom gelangt alsdann in die primäre Spule *c* des Transformators. Von dieser Spule *c* fliesst

der Strom nach der gut isolirten secundären Spule *e*, von welcher er transformirt zu den zwei aus Drahtgeweben *f* und *g* bestehenden Conductoren gelangt. Zwischen *f* und *g* ist der dielektrische Körper *h* angeordnet. Durch den zwischen *f* und *h*, sowie *h* und *g* hindurchfliessenden Strom wird die in diesem Raum befindliche Luft bez. der Sauerstoff in Ozon übergeführt. Falls Wechselstrom benutzt wird, kann der zur Unterbrechung des Stromes dienende Motor *b* wegfallen. Die Luft wird mittels des Luftpropellers *i* beständig erneuert und durch die Zwischenräume des Motors hindurch und durch geeignet angeordnete Luftkanäle in den den Transformator einschliessenden Wänden in die Kanäle zwischen *f*, *g* und *h* geleitet und endlich durch die Oeffnungen *k* ausgestossen.

Bildung von Ozon. Nach A. Chassy (C. r. 133, 789) enthält folgende Tabelle, die für verschiedene Stromstärken Gültigkeit hat, die Dauer; als Einheit ist die Zeit gewählt, die nöthig ist, um 1/2 Proc. des Sauerstoffes in Ozon bei der betreffenden Stromstärke umzuwandeln. Die zweite Reihe enthält die nach dieser Zeit erhaltenen Ozonmengen, die dritte zeigt das Fallen der Ausbeute mit der Dauer der Einwirkung.

| Dauer | Ozon erhalten | Wachsthum pro Zeiteinheit | Dauer | Ozon erhalten | Wachsthum pro Zeiteinheit |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5 | 4,1 | 10 | 31,5 | 1,5 |
| 2 | 9,1 | 3,6 | 12 | 34,5 | 1,45 |
| 3 | 12,7 | 3,4 | 14 | 37,4 | 1,1 |
| 4 | 16,1 | 3,1 | 20 | 44 | 0,625 |
| 5 | 19,2 | 3,0 | 36 | 54 | 0,44 |
| 6 | 22,2 | 2,8 | 60 | 64,5 | 0,36 |
| 7 | 25 | 1,8 | 90 | 70,5 | 0,2 |
| 8 | 27,2 | 2,1 | 120 | 73 | 0,08 |

Die Darstellung von gepresstem Sauerstoff- und Wasserstoffgas durch Elektrolyse von Wasser geschieht nach E. Westphal (D. R. P. Nr. 135 615) in der Weise, dass man die durch die Elektrolyse entstehenden Gase in gesonderte Behälter leitet und durch fortgesetztes Entwickeln von Gas durch den elektrischen Strom, während dessen die Elektroden behufs Vermeidung eines Polarisationsstromes von sich ansetzenden Gasbläschen beständig befreit werden, in den gepressten Zustand überführt.

Verfahren zur Abscheidung von Sauerstoff aus Luft von F. C. Timm (D. R. P. Nr. 132 264) ist gekennzeichnet durch Behandlung der Sauerstoff aufnehmenden und abgebenden Masse, welche sich in mehreren in absperrbarer Verbindung stehenden Räumen befindet, mit den angewendeten gasförmigen Substanzen unter beliebigem Drucke so lange, bis die jeweilige Reaction sich dem Ausgange des einzelnen Raumes nähert, worauf in der Fortgangsrichtung des Processes ein Raum vorgeschaltet wird, in dem sich die betreffende Reaction fort-

setzt, während in einem gleichzeitig ausgeschalteten, zu der Fortgangsrichtung des Processes rückwärts gelegenen Raume sich die nächste Reaction vollzieht.

Gewinnung von Sauerstoff. F. B. Felt (D. R. P. Nr. 134 134) empfiehlt die Zerlegung der Luft mittels abwechselnder Einwirkung von Luft und Wasserdampf auf ein verflüssigtes bez. geschmolzenes Alkalimanganat in demselben Behälter, dadurch gekennzeichnet, dass man die Masse in einer derartigen beständigen Circulation hält, dass die behandelten Theile sofort auf die unbehandelten Theile der Masse zu liegen kommen und von den der Behandlung gerade unterliegenden Theilen in geeigneter Weise getrennt gehalten werden.

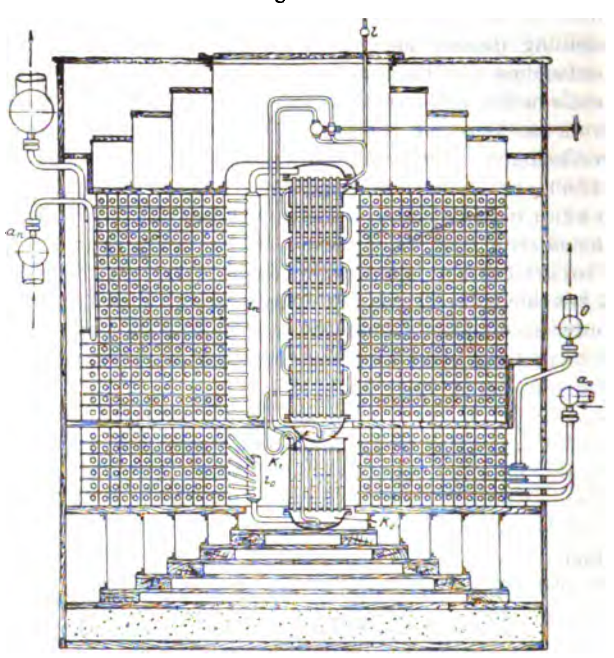
Verfahren zum Erhöhen der Kälteerzeugung in Luftverflüssigungsapparaten, in welchen die Kälte durch Expandiren comprimirter Luft unter gleichzeitigem Auftreffen der expandirenden Luft auf Prallflächen herbeigeführt wird, von C. E. Tripler (D. R. P. Nr. 135 728) ist dadurch gekennzeichnet, dass die comprimirte Luft im Momente des Ausströmens aus dem Zuleitungsrohr, statt in einem concentrirten Strahl aus einer einzigen Oeffnung, aus mehreren kleinen in fein vertheiltem Zustande austritt.

Die Verflüssigung oder Erstarrung von Gasen geschieht nach C. Mix (D. R. P. Nr. 124 376) so, dass man das zu verarbeitende Gas auf geringeren Druck entspannt und dann im Wege des Gegenstromverfahrens die Kälte, die sich während der Entspannung vornehmlich in Folge der Leistung des Gases an mechanisch nicht nutzbar zu machender äusserer Arbeit entwickelt, auf das neu zufliessende Gas überträgt, das sich dann seinerseits nach der Entspannung um so mehr abkühlt, so dass eine stetige Temperaturerniedrigung an der Entspannungsstelle stattfindet, bis die Verflüssigung oder Erstarrung eintritt, worauf dann nur noch eine Vermehrung des verflüssigten oder erstarrten Gases stattfindet.

Sauerstoffgewinnung mittels fractionirter Verdampfung flüssiger Luft bespricht C. Linde (Z. Ingen. 1902, 1174). Der Fractionirapparat besteht für die eintretende gepresste Luft aus spiralförmigen Kupferrohren, die in wagrechten Ebenen übereinander liegen und auf der Aussenseite (bei $a_n$ und $a_0$) (Fig. 144 S. 408) und Innenseite (bei $i_n$ und $i_0$) durch Sammelstücke mit einander verbunden sind. Die austretenden Verdampfungsproducte werden den Kupferspiralen entgegengeführt in Kanälen, welche durch Stahllamellen zwischen je zwei Bodenflächen gebildet sind. — Der Verdampfapparat besteht in zwei Abtheilungen aus einer Reihe über einander liegender Gefässe, welchen ununterbrochen durch die gepresste und zur Condensation gelangende Luft Wärme zugeführt wird, während ebenso ununterbrochen das Condensat (aus $K_1$ und $K_2$) sowie die zum Ausgleiche der Verluste nothwendige flüssige Luft von aussen her (durch $l$) dem obersten Gefässe zuströmt und von dem einen je zum nächstfolgenden Gefässe überläuft, wobei in Folge der Verdampfung eine fortwährende Minderung der

Flüssigkeitsmenge und Anreicherung an Sauerstoff stattfindet. Mittels Regelung des Druckes der zugeführten atmosphärischen Luft kann die verdampfende Menge so bemessen werden, dass in dem untersten Ge-

Fig. 144.



fässe der oberen Abtheilung die Flüssigkeit die beabsichtigte Sauerstoffanreicherung aufweist. In diesem Zustande fliesst sie dem Verdampfer der unteren Abtheilung zu, dessen Producte nach ihrem Durchgange durch den unteren Theil des Gegenstromapparates (bei *O*) durch eine Rohrleitung ihrer Bestimmung zugeführt werden. Der Verdampfapparat ist concentrisch von dem Gegenstromapparat umschlossen, und die tiefen Temperaturen, mit denen man es hier zu thun hat, nehmen von innen nach aussen von einer Windung zur andern zu, so dass in der äussersten Windung Anschluss an die Temperatur der Umgebung erreicht ist. Die Kälte, welche von innen kommt, wird durch den von aussen eindringenden Luftstrom aufgenommen und zurückgeführt. Diese günstigen Bedingungen sind natürlich zunächst nicht vorhanden für die obere Stirnfläche und für die Bodenfläche des Apparates. Nach obenhin tritt indessen eine ähnliche Wirkung dadurch ein, dass sich die natürliche Schichtung in Folge der erheblichen Verschiedenheit des specifischen Gewichtes der Luft der Temperaturzunahme anpasst, wogegen die Bodenfläche eines sorgfältigen Wärmeschutzes bedarf, zu dessen Erleichterung

jede Durchdringung vermieden werden muss. Alle zum Anschlusse, zur Beobachtung und zur Bedienung erforderlichen Verbindungen mit dem Innern des Apparates werden von oben eingeführt. — Da die Deckung der Kälteverluste den hauptsächlichen Energieverbrauch der ganzen Anlage bedingt, so konnte experimentell mit kleinen Erzeugungsmengen kein sicherer Aufschluss darüber gewonnen werden, welchen Aufwand die Herstellung grosser Mengen von sauerstoffreichem Gase verlangt. Deshalb entschloss sich die Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, eine Versuchsanlage (in Höllriegelsgreuth bei München) zu bauen, welche mittels einer Betriebskraft bis zu 150 Pf. diesen Aufwand für verschiedene Einrichtungen und Betriebsbedingungen feststellen soll. Die Anlage ist in Betrieb; mit einem Aufwande von 100 Pf. lassen sich stündlich 100 cbm eines Gasgemisches erzielen, welches gleiche Volum Sauerstoff und Stickstoff enthält, bei dem also der 1 cbm Sauerstoff beigemischte Stickstoffballast von 3,8 cbm (in der Atmosphäre) auf 1 cbm vermindert ist. Mit zunehmender Erzeugungsmenge (m cbm in der Stunde) und mit abnehmender specifischer Sauerstoffmenge (x cbm in 1 cbm Gas) wachsen die für 1 Pf. gewinnbaren Gasmengen etwa nach der Formel

$$\frac{m}{N} = \frac{1 - x}{x\left(0{,}4 + \frac{6}{\sqrt{m}}\right)},$$

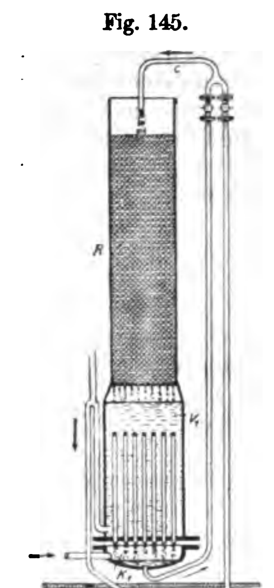
woraus sich nachstehende Tabelle ergibt.

| stündlich erzeugte Gasmenge | stündliche Gasmenge für 1 Pf. cbm | | |
|---|---|---|---|
| cbm | x = 1/3 | 1/2 | 2/3 |
| 1 | 0,32 | 0,16 | 0,08 |
| 10 | 0,86 | 0,43 | 0,21 |
| 50 | 1,62 | 0,81 | 0,40 |
| 100 | 2,00 | 1,00 | 0,50 |
| 1000 | 3,40 | 1,70 | 0,85 |

Versuche haben ergeben, dass es möglich ist, auch nach Eintritt höchster Anreicherung an Sauerstoff aus den abziehenden Verdampfungsproducten den Sauerstoff bis auf diejenige Menge zurückzugewinnen, welche der Zusammensetzung der Verdampfungsproducte beim Beginne der Verdampfung der condensirten flüssigen Luft entspricht, d. h. also bis zu etwa 7 Proc. Natürlich bedarf es einer Anpassung der Rectifikationseinrichtungen an die besonderen Verhältnisse und Bedingungen, mit welchen man es zu thun hat. Fig. 145 (S. 410) zeigt die nunmehrige Gestalt des Verdampfers, welcher von dem Gegenstromapparate umbaut zu denken ist. Das aus $K_1$ und $K_2$ kommende Condensat fliesst ununterbrochen (durch *c*) der Rectifikationssäule *R* zu, welche einfach durch eine Glasperlenfüllung in einem cylindrischen Gehäuse hergestellt sein kann. Der herabrieselnden Flüssigkeit kommen entgegen die Verdampfungs-

producte aus $V_1$, die nun Sauerstoff an die Flüssigkeit abgeben, während eine äquivalente Stickstoffmenge aus der Flüssigkeit an den Gasstrom übergeht, der oben mit etwa 7 Proc. Sauerstoff in den Gegenstromapparat gelangt. Von der entsprechend angereicherten Flüssigkeit wird der grössere Theil in $V_1$ verdampft, während der kleinere Theil, durch diese Verdampfung auf einen sehr hohen Sauerstoffgehalt gebracht, nach $V_2$ überfliesst, daselbst vergast wird und so das gewünschte Product liefert. Denkt man sich die Verdampfung einer gewissen Menge, z. B. 100 cbm, verflüssigter Luft durchgeführt, wobei einerseits annähernd der gesammte Stickstoff mit 7 Proc. Sauerstoff entwichen und andererseits nahezu die ganze übrige Sauerstoffmenge mit einem geringen Stickstoffreste gesammelt ist, so lässt sich folgende Rechnung aufstellen. Entwichen sind 79 cbm Stickstoff mit 0,07 . 79 = 5,53 cbm Sauerstoff. Gewonnen sind demnach 20,8 — 5,5 = 15,3 cbm Sauerstoff. Zur Gewinnung von 1 cbm nahezu reinen Sauerstoffes sind also 6,6 cbm atmosphärische Luft zu condensiren und hierfür auf einen mittleren Druck von 2 bis 3 Atm. zu bringen, wozu etwa $^1/_2$ Pf. erforderlich ist. In Folge der Unvollkommenheit der Gegenstromwirkung für den Wärmeaustausch der comprimirten eintretenden Luft gegen die ausströmenden Gase wird deren Temperatur $t_a$ an der Austrittsstelle stets etwas tiefer sein als diejenige $t_e$ der ersteren. Setzt man $t_e - t_a = 10°$, so ergibt sich ein Kälteverlust von ungefähr 20 w auf 1 cbm Sauerstoff, dessen Deckung durch $^1/_4$ *l* frischer flüssiger Luft auch annähernd $^1/_2$ Pf. in Anspruch nimmt. Hierzu kommen die Kälteverluste durch Leitung und Strahlung, deren Grösse, wie oben schon ausgeführt, von der Erzeugungsmenge abhängt, so zwar, dass sie bei kleinen Mengen die entscheidende Rolle spielt, wogegen bei grossen Mengen ihr Einfluss so gegen die vorgenannten Energieausgaben zurücktritt, dass man 1 Pf. für 1 cbm Sauerstoff als den Grenzwerth anzusehen haben dürfte, welchem sich eine Sauerstoffgewinnungsanlage mehr oder weniger zu nähern vermag, die auf der Verdampfung und Rectifikation flüssiger Luft beruht. Man wird gegenüber diesem Grenzwerthe heute bei einer stündlichen Erzeugung von etwa 100 cbm einen Wirkungsgrad von nahezu 50 Proc. erreichen, also nahezu 0,5 cbm Sauerstoff für 1 Pf. herstellen können.

Fig. 145.



Durch gepressten Sauerstoff verursachte Explosionen besprechen Russig (Z. angew. 1902, 434 u. 717) und

L. Michaelis (das. S. 759). Es muss jede Verwendung von Fett vermieden werden; als Packungsmaterial verwende man entfettetes Leder oder mit festem Paraffin getränkte Baumwollschnur. Sehr gefährlich ist elektrolytisch hergestellter Sauerstoff, welcher Wasserstoff enthält. — S. Thomas (das. S. 1236) fand in einem Sauerstoff aus einer holländischen Fabrik, welcher bei Brennwerthbestimmungen zu hohe Werthe lieferte, 8,7 Proc. Wasserstoff. — Nach Claussen (das. S. 1234) ist in einem Falle die unzureichende Kühlung des einen Theiles des Ventilgehäuses am Compressor, die mangelhafte Anordnung der Ventile und die zu hohe Pressung des Sauerstoffs die Ursache der Explosion gewesen. — Die Explosionsgefahr beim Transport verdichteter Gase bespricht A. Lange (das. S. 1307).

## Wasser.

Bei Ammoniakbestimmung in Wässern nach dem colorimetrischen Verfahren mit Nessler's Reagens stören Eiweissstoffe. O. Emmerling (Ber. deutsch. 1902, 2291) empfiehlt daher bei stark verunreinigten Wässern die Destillationsmethode anzuwenden. Anstatt Magnesiumoxyd hat er das Bleihydroxyd sehr brauchbar gefunden. Aminosäuren verhindern die Gelbfärbung nicht.

Zur Bestimmung der Salpetersäure in Wasser empfiehlt R. Woy (Z. öffentl. 1902, 1301) das Devarda'sche Verfahren. — O. Schmatolla (Apoth. 1902, 697) titrirt mit Indigo. — H. Causse (C. r. 134, 1520) empfiehlt die Bestimmung des organischen Stickstoffes.

Brucinreaction auf Salpetrig- und Salpetersäure nach L. W. Winkler (Z. angew. 1902, 170) und G. Lunge (das. S. 242); bei der Prüfung auf Salpetrigsäure muss man wenig, bei Salpetersäure viel Schwefelsäure zusetzen, um die Brucinreaction zu erhalten.

Salzhaltige Quellen im Ruhrkohlenbecken. Einer Abhandlung von Middelschulte (Z. Bergh. 1902, 320) über die Deckgebirgsschichten des Ruhrkohlenbeckens seien folgende Angaben entnommen. Wasser[1]) der Zeche „Graf Moltke“ bei Gladbeck, etwa 5 cbm in der Minute, enthielt im Liter:

43,319 g $NaCl$,
3,728 „ $CaCl_2$,
0,652 „ $BaCl_2$,
0,222 „ $MgCl_2$.

Bei Hamen a. d. Lippe sind in der Bohrung Anton I in Dolberg bei 646, 659 und 688 m schwache Soolquellen und bei 712 m Teufe

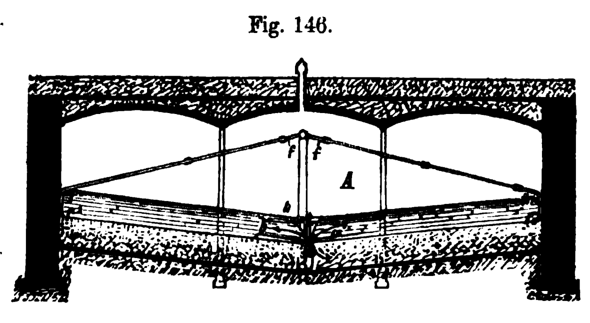
1) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung, mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer und der Flussverunreinigung, 3. Aufl., S. 280 (Berlin 1902).

eine starke Quelle aufgeschlossen worden. Sie sprang mehr als 2 m hoch über die Rasenbank empor und hatte einen hohen Gehalt an freier Kohlensäure. 1 *l* enthielt:

95,60 g NaCl,
1,30 „ KCl,
1,83 „ $CaCl_2$,
1,92 „ $CaSO_4$,
1,93 „ $CaCO_3$,
1,20 „ $MgCO_3$,
0,04 „ $SiO_2$,
0,18 „ $Fe_2O_3$.

W a s s e r f i l t r a t i o n. C o m b i n i r t e T r i n k w a s s e r - F i l t r a t i o n s - u n d K l ä r a n l a g e f ü r d e n G r o s s b e t r i e b der D e u t s c h e T h a l s p e r r e n - u n d W a s s e r k r a f t - V e r w e r t h u n g s - G e s e l l s c h a f t (D. R. P. Nr. 125 394). Ein oder mehrere Behälter mit unter einem Winkel von 5 bis 15° zur Horizontalen geneigtem Boden, welche mit je einer an ihrer Oberfläche wie die Böden geneigten Filtrirschicht bedeckt sind, sind zu einer Trinkwasser-Filtrations- und Kläranlage vereinigt. Auf den höchsten und tiefsten Stellen der Oberfläche der Filtrirschicht befinden sich siebartig gelochte Röhren *f f*¹ *f*² (Fig. 146), wobei mittels Pressens von Wasser oder durch natürlichen Druck desselben durch die oberen Rohre nach dem tiefer liegenden dicht über der Filterschicht eine

Fig. 146.




Strömung erzeugt wird, durch welche die Niederschläge oder Sinkstoffe dem tiefer liegenden Rohre zugeführt und aus diesem selbstthätig abgeleitet werden. An einer besonders tiefen Stelle der trichterförmigen Erweiterung des Einführungsrohres für das Rohwasser ist ein kleines Rohr angeordnet, welches eine Verbindung herstellt mit dem für die Ableitung der Sinkstoffe bestimmten Rohre *b b*¹. Die zur Erzeugung der Wasserströmung nach der Filterschicht benutzten Rohre *f*¹ *f*² dienen gleichzeitig zur Einführung von Klärmitteln oder des elektrischen Stromes in das zu reinigende Wasser.

H e b e r e i n r i c h t u n g a n W a s s e r f i l t e r n zur selbstthätigen Regelung der Filtrationsgeschwindigkeit von W. M. L a n g f o r d (D. R. P. Nr. 126 674) ist gekennzeichnet durch einen schwimmenden, mit dem wechselnden Wasserstande steigenden oder fallenden Heber, dessen kurzer oder dessen kurze Schenkel in das Wasser eintauchen, während der längere Schenkel in dem aufrechten Standrohr des Abflusskastens nach

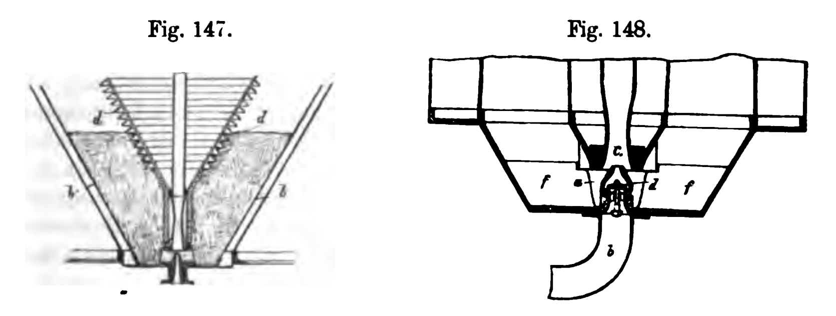
unten führt und in Folge dessen mit seiner Mündung stets in derselben Entfernung unter dem Wasserspiegel sich befindet.

Filter mit Reinigung der Filtermasse durch Umkehrung der Bewegungsrichtung des filtrirten Wassers. Nach H. Desrumeaux (D. R. P. Nr. 132 430) sind die verschiedenen Filterabtheilungen im Innern eines Behälters neben einander und der Sammler für das durch dieselben hindurchfiltrirte Wasser unter diesen angeordnet, und zwar so, dass der Sammler mit einem Abzugsbassin versehen ist, welches sich über das Niveau der Filterabtheilungen erhebt, während die einzelnen Filterabtheilungen selbst mit gesonderten Zuflussventilen und Abflussventilen versehen sind, um beim entsprechenden Oeffnen und Schliessen derselben eine Umkehrung der Bewegungsrichtung des filtrirten Wassers in der betreffenden Abtheilung eintreten zu lassen und hierdurch eine selbstthätige Reinigung der Abtheilungen zu erzielen.

Sandsäulenfilter. Nach A. Reinecken (D. R. P. Nr. 132 914) sind in einem trichterförmig nach oben erweiterten, theilweise oder ganz aus Siebmaterial bestehenden, das Filtermaterial aufnehmenden Behälter *b* (Fig. 147) dachförmige Bleche *d* oder dergl., welche das Filtermaterial nach innen stützen, so angebracht, dass sie ebenfalls einen trichterförmigen Raum umschliessen, indem sie treppenartig über einander liegen. Diese Anordnung hat den Zweck, die Abstände zwischen den dachartigen Blechen möglichst weit und die sich zwischen denselben bildenden wagrechten oder geneigten Filtermassenflächen breit zu gestalten, so dass die innere Filterfläche des Apparates annähernd so gross wird wie die äussere.

Reinigungsvorrichtung für Filter mit körnigem Filtermaterial. Nach G. Bollmann (D. R. P. Nr. 131 466) erfolgt die Reinigung des Filtermaterials in der Weise, dass ein durch Düse *a* (Fig. 148) eintretendes Druckmittel das am Boden der Filterkammer *f*

Fig. 147. Fig. 148.




befindliche Material durch ein Strahlrohr *c* hindurch nach der Oberfläche des Filterbettes befördert. Um beim Abstellen des Druckmittels das Eindringen von Filtermaterial in die Druckmittelzuleitung *b* zu verhindern, ist im Innern der Düse *a* unmittelbar unter dem Düsenauslauf ein Rückschlagventil *d* angeordnet.

Ein- und Ausschaltung von Filtern an Wasserleitungshähnen von O. C. Ostwaldt (D. R. P. Nr. 131 639).

Rohrbrunnenfilter mit Metallgewebemantel von A. Günther (D. R. P. Nr. 130 456); — Brunnenpumpe und Filter von Deseniss & Jacobi (D. R. P. Nr. 126 808).

Sterilisirfilter. Nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 134 525) ist ein Schnell- oder Grobfilter mit einem Sterilisator derart in einem Bau vereinigt, dass letzterer unmittelbar unterhalb des Schnellfilters zu liegen kommt und das durch dieses Filter mechanisch gereinigte Wasser in gleichmässiger Vertheilung unmittelbar in den Absorptionsraum gelangt, welcher bei geringer Durchlaufshöhe in seiner Längsausdehnung dem Schnellfilter angepasst ist, zu dem Zwecke, um die Filtrationsgeschwindigkeit zu erhöhen und zugleich die mechanische Arbeit zu ersparen, welche erforderlich wäre, um das Wasser in den Sterilisirthurm zu heben.

Filtration von Wasser durch Sand und Lehm. Nach Versuchen von W. Spring (Annal. geolog. Belg. 1902) steht die Geschwindigkeit des in wagrechter Richtung in einem Sande kreisenden Wassers nicht in umgekehrtem Verhältniss zur Dicke des Filters und in geradem zum ausgeübten Druck. In dicken Filtersäulen lässt die Druckwirkung mehr und mehr nach, und die Bewegung des Wassers beruht lediglich auf Imbibition. Die Einwirkung auch eines sehr starken Druckes hört nach kurzer Erstreckung auf, und das Wasser schreitet alsdann so weiter, als wenn kein Druck ausgeübt würde, demnach pflanzt sich ein auf eine Sandschicht örtlich ausgeübter Druck auf keine nennenswerthe Entfernung fort. Bei der Filtration in lothrechter Richtung werden übereinstimmende Resultate nur bei gleicher Korngrösse des Sandes erzielt; da diese Bedingung in der Natur kaum erfüllt wird, lässt sich für diese Circulation keine allgemein gültige mathematische Formel aufstellen. Unter dem Einfluss des sich in lothrechter Richtung bewegenden Wassers gerathen die feinen Theile des Sandes nach oben, so dass hier der Wasserdurchgang erschwert und gewissermaassen automatisch ein rationelles Filter gebildet wird. Der dem Durchgang des Wassers durch das Filter geleistete Widerstand lässt augenscheinlich mit der Dicke des letzteren nach, das Poiseuille'sche Gesetz ist nur bei einem wenig dicken Filter ziemlich zutreffend. Enthält das das Sandfilter durchsickernde Wasser Luft, so bleibt dieselbe an bestimmten Stellen an den Sandkörnern haften und erschwert in hohem Grade das Hinabsteigen des Wassers. — Der Abfluss aus einem lothrecht gestellten Filter nimmt erst dann der Dicke proportional ab, wenn der Druck eine bestimmte Stärke erreicht hat. Ist dieser Druck nur schwach, so nimmt die Filtratmenge mit der Filterdicke zu, weil sich alsdann das Gewicht der Wassersäule geltend macht. Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass die einem Grundwasserstrom zugeführten Sickerwassermengen keineswegs durch die Mächtigkeit der zu durchsickernden Schicht herabgedrückt werden. Das Volum des den Sand benetzenden Wassers überwiegt das

Volum der zwischen den in scheinbarem Contact stehenden Körnern befindlichen Hohlräume um so mehr, je feiner der Sand ist. Der freie Raum zwischen den Sandkörnern übt demnach einen gewaltigen Einfluss auf die Beweglichkeit des mit Wasser befeuchteten Sandes aus (Schwimmsand). Temperaturzunahme beschleunigt die Thätigkeit eines Filters in Folge der Verminderung der inneren Reibung der Filterflüssigkeit, jedoch bedarf es zur Verdoppelung der Filtratmenge einer Temperaturerhöhung um nahezu 30°. Lösslehm ist noch bei einer Mächtigkeit von 8 m für Wasser durchlässig. Das gleiche gilt auch vom Thon, so lange er nicht unter Druck steht, also sich ungehindert der Infiltration entsprechend ausdehnen kann.

Sauerstoffaufnahme des Wassers im Regenfall einer Enteisenungsanlage bestimmte G. Oesten (J. Gasbel. 1902, 283). Das untersuchte Wasser enthielt 1,5 mg Eisenoxydul im Liter und war reich an Huminstoffen, es hatte 20° deutsche Härte vor, 16° nach der Filtration und eine Temperatur von rund 11°. Die Lüftung fand mittels Regenfall von 2 m Höhe statt, die Filtration durch ein Kiesfilter von 30 cm Stärke. Das Wasser war nach der Filtration eisenfrei. Der Sauerstoffgehalt des Wassers betrug in 1 cbm:

| | |
|---|---|
| in der Pumpe wie unmittelbar beim Austritt aus der Brause | 2,25 *l* |
| nach einer Fallhöhe von 10 cm | 3,10 |
| " " " " 25 " | 3,50 |
| " " " " 50 " | 4,01 |
| " " " " 1 m | 6,80 |
| " " " " 2 " | 7,38 |

Der Sättigungspunkt lag bei 7,69 *l*. Die Sättigung des Wasser mit Sauerstoff wird daher bei der Lüftung nahezu erreicht. Im Filter nimmt in Folge der Oxydationsvorgänge der Sauerstoffgehalt des Wassers wieder ab, 1 m unter der Oberfläche desselben wurden noch 7,03 *l*, in dem unter dem Filter austretenden Reinwasser nur noch 5 *l* Sauerstoff gefunden. Der hohe Sauerstoffverbrauch von 2,4 *l* im Filter kann nur zum kleinsten Theil auf Rechnung der Eisenoxydation gesetzt werden; zur Oxydation von 1,5 g Eisenoxydul zu Eisenoxyd sind nur 0,17 g = 0,123 *l* Sauerstoff bei 11° erforderlich. Es müssen daher von den verbrauchten 2,38 *l* 2,26 *l* durch andere oxydirbare, wahrscheinlich organische oder Huminstoffe gebunden worden sein. Hierbei ist darauf hinzuweisen, welche erhebliche Rolle unter Umständen die bei der Enteisenung zugleich stattfindende Kalkausscheidung aus dem Wasser für die Belastung des Filters spielt. Im vorliegenden Falle ist mit der Enteisenung die Härte des Wassers von 20 auf 16° vermindert worden. Es entspricht dies einer Kalkausscheidung von 40 mg im Liter, der gegenüber die Eisenmenge von 1,5 mg als Oxydul sehr gering ist. Es besteht in einem solchen Falle die Hauptarbeit des Filters in der Zurückhaltung der Kalkniederschläge.

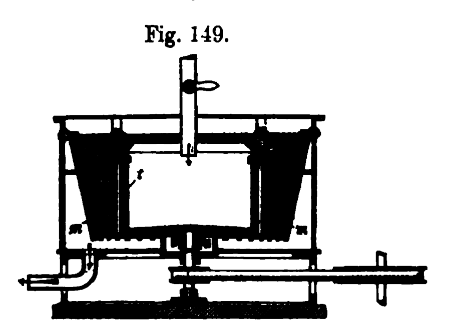
Enteisenungsanlagen bespricht E. Prinz (J. Gasbel. 1902, 163 u. 941). Darnach scheidet sich beim Entweichen der Kohlensäure

Ferrocarbonat aus, welches durch Oxydation erst in Flockenform übergeht und abfiltrirt werden kann. Das gebildete Ferrihydrat wirkt als Sauerstoffüberträger; daraus erklärt sich die überall beobachtete Thatsache, dass Riesler erst dann kräftig enteisnend wirken, wenn sie mit Eisenocker überzogen, also nicht mehr ganz neu sind. Eine Enteisenungsanlage, wenn sie schnell und wirksam functioniren soll, muss bestehen aus: einer Oxydationsvorrichtung, welche das gelöste Eisen in Flockenform überführt und einer Filteranlage, welche die ausgeschiedenen Eisenflocken zurückhält. — Hierfür ist das wirksamste Mittel der von Piefke in die Praxis eingeführte Riesler. Es gibt allerdings Fälle, wo sich das Ueberführen des löslichen Oxyduls in ausfallendes Oxyd bereits in der Zuleitung von der Wasserfassung zur Enteisenungsanlage, also ohne besondere Lüftungsvorrichtung vollzieht. Dies ist nur dann möglich, wenn der Wasserspiegel im Zuleitungsrohr ein freier ist, so dass über dem fliessenden Wasser stetig frische Luft ist, wenn ferner die Zuleitungsstrecke hinreichend lang ist und ausgiebig belüftet wird und wenn endlich der Eisengehalt des Wassers sich in mässigen Grenzen bewegt. Derartige Belüftungsverfahren haben z. B. die Wasserwerke der Stadt Leipzig und Wismar. — Beim Riesler herrscht in der Wahl des Materials, über welches gerieselt wird, insofern Mannigfaltigkeit, als zum Ausbau desselben u. a. Koks, Klinker, sowie Gradirvorrichtungen aus Holz verwendet werden. Koks ist das ursprünglich von Piefke eingeführte Material und in Folge seiner Rauhheit, welche wesentlich die Ankrystallisirung des Ferridhydrats begünstigt, sowie seines geringen specifischen Gewichtes wegen das wirksamste Berieselungsmaterial. — Da der Enteisenungsvorgang eine Folge der Flächenwirkung ist, so wird die Wirkung bei einer Kokssäule von gleichmässiger Höhe um so grösser, je grösser deren Fläche, also je kleiner das Korn ist. Diesem Vorgang der Zerkleinerung ist indessen eine Grenze gesetzt einerseits durch die Nothwendigkeit der Luft- und Wassercirculation und anderseits durch die Gefahr der Verstopfung der Hohlräume des Rieslers mittels Eisenschlamms. Die Erfahrung hat gezeigt, dass es am vortheilhaftesten ist, den einzelnen Koksstücken etwa Faustgrösse zu geben und die einzelnen Stücke unter Freilassung von Fugen zu versetzen. Das Packen des Riesler erfordert besondere Sorgfalt, und es ist durchaus falsch, die Rieslerpackung ganz regellos einzubringen. — Das Ueberführen des belüfteten oder gerieselten Wassers auf die Filter geschieht entweder unvermittelt oder vermittelt durch Zwischenschaltung besonderer Ablagerungsbehälter und Vertheilungskammern. Die Filter der Enteisenungsanlagen sind im Vergleich zu Flusswasserfiltern Schnellfilter; sie filtriren im Allgemeinen mit einer Geschwindigkeit, die rund zehnmal so gross ist als die normale Geschwindigkeit bei Oberflächenwasserfiltern. — Das Berieselungsverfahren von Piefke und das Regenfallverfahren von Oesten erfordern ein besonderes Hochheben des Wassers. Bei dem in Krefeld von H. v. Linde und Hess und in Danzig von Helm eingeführten Verfahren ist dieses nicht erforderlich. Das Wasser wird durch besondere Bottiche

oder Leitungskörper, welche in die Druckleitung eingeschaltet und z. B. bei dem Linde-Hess'schen Verfahren mit Holzspänen, die mit Zinnoxyd getränkt sind, gefüllt werden, durchgedrückt. Derartige Anlagen enteisenen zufriedenstellend nur bis zu einem gewissen Eisengehalt, und zwar liegt die Grenze, bei welcher noch ein einwandfreies Filtrat erzielt wird, bei etwa 2 mg Eisen im Liter. Nun kommt es aber häufig vor, dass der Eisengehalt des Grundwassers weit über 2 mg hinaus liegt; z. B. hat bei Königs-Wusterhausen das Wasser etwa 11 mg Eisen. Eisenhaltiges Wasser aus der Kadettenanstalt in Wahlstatt enthielt über 30 mg. Das Wasser, mit welchem Liegnitz versorgt wird, hat gegen 20 mg Eisen. In derartigen Fällen versagt das Enteisenungsverfahren nach Linde-Hess. — In Danzig sind nach Hess die Enteisenungsbehälter mit Raseneisenerz gefüllt; es wird angegeben, dass das Raseneisenerz nach einer bestimmten Zeit, um wieder wirkungsfähig zu werden, geglüht werden muss. Dieses Herausnehmen und Glühen ist eine sehr umständliche und kostspielige Arbeit. Die Enteisenungsmethoden ohne besondere Zwischenhebung haben allerdings den grossen Vortheil, dass man eine Vorhebung erspart, und das bedeutet eine Ersparniss der Anlagekosten und an Betriebsaufwand. Aber bei dem Verfahren von Linde und Hess geht eine Menge von Wasser durch Spülung verloren, und es ist hierbei eine ständige Wartung erforderlich. In Krefeld sind zwei oder drei Betriebsarbeiter Tag und Nacht mit dem Spülen der dortigen Anlage beschäftigt, und dass dabei eine Menge Wasser verloren geht, ist selbstverständlich.

Enteisenung. Um eine starke Oxydation von Flüssigkeiten herbeizuführen bez. die in der Flüssigkeit, z. B. im Wasser, enthaltenen gelösten Eisensalze u. dgl. als Niederschläge auszuscheiden, werden nach Holle & Cp. (D. R. P. Nr. 130 359) die zu behandelnden Flüssigkeiten in eine durchlochte, bez. die Flüssigkeit in feiner Vertheilung durchlassende, in einer rauhen Ummantelung *m* (Fig. 149) befindliche Schleudertrommel *t* gebracht, welche in schnelle Umdrehung versetzt wird. Hierbei wird die Flüssigkeit fein vertheilt durch die Luft getrieben und gegen den Mantel *m* geschleudert, gleichzeitig aber auch durch die in Folge der Drehung der Trommel stark bewegte Luft beeinflusst.

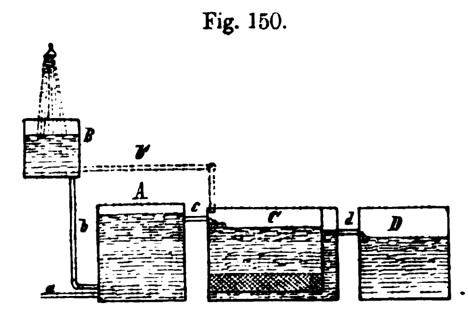
Fig. 149.




Das Verfahren zur Enteisenung von Grundwasser von G. Oesten (D. R. P. Nr. 125 395) besteht darin, dass der Sauerstoff dem Eisenwasser nicht im gasförmigen Zustande, sondern bereits in Wasser gelöst zugeführt wird. Hierdurch wird eine einfachere und

schnellere Aufnahme des Sauerstoffes in dem eisenhaltigen Wasser bewirkt. Es fallen die Einrichtungen zur Zertheilung und Belüftung des Wassers fort, und es tritt an deren Stelle ein einfacher Behälter, in welchem eine Mischung des eisenhaltigen Grundwassers mit einer der Eisenmenge in demselben entsprechenden procentual geringen Menge sauerstoffhaltigen Wassers vorgenommen wird. In Fig. 150 stellt *A* den Wassermischbehälter dar. Durch das Rohr *a* fliesst das eisenhaltige Grundwasser, durch das Rohr *b* das lufthaltige Wasser aus einem Behälter *B* in den ersteren. Das in *A* gemischte Wasser fliesst, nachdem daselbst die Einwirkung des im Wasser gelösten Sauerstoffes auf das Eisen des Grundwassers stattgefunden hat, durch das Rohr *c* in den Filterbehälter *C* und gelangt aus diesem nach erfolgter Filtration durch das Rohr *d* gereinigt in den Reinwasserbehälter *D*. Das lufthaltige Wasser kann unter Umständen auch durch das Rohr *b* direct in den Filterbehälter *C* geleitet werden und es kann in diesem die Mischung stattfinden.

Fig. 150.




Ozon-Wasserwerk Wiesbaden-Schierstein. Versuche von Ohlmüller (Arb. Gesundh. Bd. 18) und Proskauer (Z. Hyg. 41, 227) ergaben, dass durch Behandlung des Wassers mit Ozon nach Siemens & Halske Krankheitskeime getödtet werden. Gelegenheit, das Ozonverfahren in einem grösseren Fall der Praxis zur Ausführung zu bringen, bot sich in Wiesbaden, wo ausser der eigentlichen Trinkwasserleitung noch eine sogenannte Gebrauchswasserleitung besteht, deren Wasser für Trinkzwecke bisher wenig geeignet war, aber mit der Zeit bis zu dem Grade verbessert werden soll, dass an die Möglichkeit einer Vereinigung der Industriewasserleitung mit der Trinkwasserleitung gedacht werden kann. Die Brunnen der bisherigen Wasserleitung — die Schiersteiner Brunnen — liegen in drei Parallelreihen längs eines todten Armes des Rheines bei Schierstein und enthalten Wasser, das je nach der Veränderung des Rheinwasserspiegels eine nicht ganz einwandfreie Beschaffenheit in bakteriologischer und chemischer Beziehung zeigt (vgl. J. Gasbel. 1902, 741). Die Schiersteiner Ozonanlage, welche für eine stündliche Leistung von 250 cbm Wasser gebaut wurde, ist in einem Fachwerkbau von einer Grundfläche von 510 qm untergebracht, der in drei durch Wände geschiedene Räume für Aufnahme der Dampfmaschinen, Ozonapparate und Sterilisationsthürme getheilt ist. Da die Anlage für gewöhnlich nur stündlich 125 cbm Wasser zu leisten braucht und nur in Zeiten des höchsten städtischen Wasserverbrauches in einigen Sommermonaten 250 cbm zu liefern hat, so ist die Gesammtanlage von vorn-

herein in zwei selbstständig arbeitende Hälften zu je 125 cbm Stundenleistung zerlegt worden, so dass also jede Hälfte ihre eigene Dampfmaschine, Wasserförderpumpen, Gebläse und ihre eigene Gruppe von Dynamos, Transformatoren, von Ozonapparaten und Sterilisationsthürmen hat. Neben der Durchführung der Zweitheilung der Anlage sind noch Vorkehrungen getroffen, die ein Umschalten des elektrischen Primärstromes der einen Hälfte auf die Strombahnen der anderen, sowie ein rasches Umstellen des durch die Ozonapparate und Sterilisationsthürme gehenden Luftstomes von der einen auf die andere Hälfte ermöglichen. Es kann daher in Folge dieser Anordnung im Falle einer Betriebsstörung nicht nur ein vollständiger Ersatz der gestörten Betriebshälfte durch die ganze Reservefläche stattfinden, sondern es können auch die einzelnen Maschinen des gestörten Theiles gegen gleichwerthige der Reserve ausgewechselt oder es kann, falls die Störung in den hinter den Dynamos liegenden Apparaten auftritt, der elektrische Strom von den betriebsunfähig gewordenen Apparatensätzen durch Umschalten in die gleichwerthigen der Reservehälfte geleitet werden. — In der einstöckigen Maschinenhalle stehen zwei 60pferdige, im Normalbetrieb mit Condensation arbeitende Wolf'sche Locomobilen, zwei Wechselstrom-, zwei Gleichstrom-Maschinen, zwei elektrisch angetriebene Centrifugalwasser-Förderpumpen, sowie zwei Gebläse mit Elektromotorenantrieb, für die Luft der Ozonapparate. Jede der 60pferdigen Locomobilen gibt auf ihre Gruppe ab: 25 Pf. für den Betrieb der Ozonapparate und 25 Pf. für den elektrischen Betrieb der dazugehörigen Centrifugalpumpe, die eine stündliche Wassermenge von 125 cbm von den tief gelegenen Schiersteiner Rheinbrunnen im Ganzen 18 m hoch (bei einer Saughöhe von 6 und Druckhöhe von 12 m) zu fördern hat, wovon nur 4 m zum Heben auf die Ozonthürme entfallen. Das Uebrige der Kraft dient zum Betrieb der Kesselspeisepumpe und zur Erzeugung von elektrischem Licht. — Der zweistöckige Ozonapparatenraum enthält parterre ausser einem gemeinsamen Schaltbrett 48 Ozonapparate und im ersten Stock 6 Transformatoren, welche die niedrige Spannung der Wechselstromdynamos transformiren und die für den Betrieb der Ozonapparate erforderliche Hochspannung liefern. Die 48 Ozonapparate sind zu zwei selbstständigen Hälften von je 24 Apparaten vereinigt, die in zwei durch breiteren Durchgang getrennte Gruppen aufgestellt sind. Die 24 Ozonapparate jeder Gruppe sind etagenförmig in 6 Reihen zu je vier übereinander angebracht. Auf je acht Ozonapparate jeder Gruppe arbeitet ein selbstständiger Transformator, so dass an den 24 Apparaten der einen Betriebshälfte drei Transformatoren und ebenso viel auf der anderen liegen. Längs jeder Hauptgruppe von Ozonapparaten liegen zwei Hauptrohrleitungen, wovon die eine für Luftzuleitung zu den Ozonapparaten und die andere für Ozonluftabführung in die Thürme bestimmt ist. Von der Hauptluftleitung aus erhalten die Ozonapparate ihre Betriebsluft durch ein System paralleler Rohrabzweigungen; ein gleiches Rohrsystem führt die Ozonluft aus den Ozonisatoren in die Sammelleitung. Die zur

Verwendung gelangten Ozonapparate gehören dem Typus der Siemensschen Metallröhrenapparate an, die dadurch charakterisirt sind, dass eine der Entladungsflächen während des Betriebes durch circulirendes Wasser gekühlt wird. Die Röhrenozonapparate sind in gusseisernen Kasten untergebracht, die aus einem in der Mitte liegenden Behälter mit den eingefügten arbeitenden acht Ozonröhren, und einem oben und unten darauf luftdicht gesetzten, kastenförmigen Ansatz bestehen. Dieser an dem eigentlichen Ozonapparate angebrachte, obere und untere Ansatz dient einerseits als Sammelbehälter für die zuzuführende Luft und das abzuführende Ozon, und anderseits dazu, den nicht geerdeten Hochspannungspol gut zu isoliren und gegen Berührung zu schützen. Die obere Fläche und die Grundfläche des Kastens, sowie die dem Beschauer zugekehrte Fläche seines mittleren Theiles bestehen aus eingelegten dickwandigen Spiegelglasscheiben, so dass das für das normale Arbeiten der Apparate charakteristische, blaue Leuchten der sog. „stillen elektrischen Entladung" von zwei Seiten, der Quer- und Längsrichtung der Röhren, deutlich, besonders in dem gewöhnlich dunkel gehaltenen Ozonapparatenraume, beobachtet werden kann. Die in den mittleren Theil des Kastens eingelassenen acht, in Parallelschaltung arbeitenden Ozonröhren bestehen aus Glasröhren, die von Wasser gekühlt werden und aus concentrisch eingefügten Metallröhren, die mit einem ozonresistenten Ueberzug versehen sind. Die mit dem Eisengehäuse fest verbundenen, vom Wasser gekühlten Glascylinder liegen an einem Pol der Hochspannung, der durch das Leitungswasser geerdet ist, während die concentrischen Metallcylinder in Parallelschaltung mit dem andern Hochspannungspol verbunden sind. Die nicht geerdeten Transformatorenleitungen zu den Ozonapparaten sind isolirt in allseitig geschlossenen schmalen Eisenkästen eingebettet, die längs der senkrechten Säulen des Gerüstes, auf dem die Ozonapparate ruhen, befestigt sind. Von dieser durch Eisenkasten geschützten Hochspannungsleitung tritt der Strom in die Ozonapparate durch Leitungen, die centrisch in dickwandigen Porzellanröhren liegen, welche ihrerseits wieder rechtwinkelig umgebogen und so dimensionirt sind, dass sie in der richtigen Betriebslage des Ozonkastenapparates mit ihrem Contactende tief in den die Hochspannung schützenden Eisenkasten reichen. Dadurch, dass das Gehäuse des Ozonapparates als ein Pol mit der Erde verbunden und die andere Hochspannungsleitung vollständig unzugänglich eingebaut und mit grosser Sicherheit isolirt ist, können die Apparate während des Betriebes an allen zugänglichen Stellen ohne jede Gefahr für das überwachende Betriebspersonal berührt und ausgewechselt werden. Jeder Apparat wiegt nur etwa 40 k und kann im Falle von Reparaturen vom Maschinisten ohne weitere Beihilfe herausgenommen werden. Die Luft, die ungetrocknet in die Ozonapparate geschickt wird, bewegt sich im Kreislauf durch Ozonapparate und Sterilisationsthürme, so dass das nicht verbrauchte Ozon immer wieder in die Apparate gelangt. Durch eine zweckmässig angebrachte Frischluft-Saugleitung wird dem Kreislauf der in den Sterilisationsthürmen verbrauchte Sauerstoff wieder zugeführt.

Zu bemerken ist noch, dass der Raum, in dem die Ozonapparate stehen, während der Betriebszeit absichtlich dunkel gehalten wird, damit man beim Eintritt in denselben sofort das Leuchten der Apparate übersehen und sich von dem guten Functioniren, das durch das intensive blaue Leuchten der sog. stillen Entladung charakterisirt wird, überzeugen kann. — In dem Thurmraum sind, durch breiteren Gang getrennt, zwei Reihen von Sterilisationsthürmen aus Cementbeton zur Aufstellung gelangt. Jede Reihe besteht aus vier Thürmen, wovon einer die Reserve bildet. Auf jedem Thurm ist ein Bassin für sein Zuflusswasser gebaut. Alle vier zu einer Thurmreihe gehörigen Bassins erhalten ihren durch Haupthähne regelbaren Wasserzufluss aus einem gemeinsamen Kanal, der längs der Bassins liegt und von den Centrifugalpumpen gespeist wird. Jeder dieser Sterilisationsthürme ist durch gemauerte Zwischenwände in vier Schächte getheilt, die ihr Wasser aus dem darüber liegenden Bassin durch einen einzigen Zufluss erhalten, der sich erst im Thurm in vier Arme verzweigt. Der gemeinsame Wassereinlauf kann durch ein Verschlussventil abgesperrt werden, welches automatisch in Thätigkeit tritt, sobald in der Serie von Ozonapparaten, die auf den Vollthurm arbeiten, eine Betriebsstörung eintritt. Die 4 m hohen Thürme sind mit einer etwa 2 m hohen Schicht von Grobkies gefüllt, über welchen das Wasser in feiner Vertheilung rieselt, während die Ozonluft im Gegenstrom im Thurm emporsteigt. Die Ozonluft wird den Thürmen, und zwar jedem einzelnen Schacht unter geringem Ueberdruck durch von der Hauptleitung abgezweigte, mit Regelvorrichtungen versehene Röhren zugeführt. Auf jeden Vollthurm mit vier Schächten arbeitet eine selbstständig schaltbare Serie von acht Ozonapparaten. Durch jeden Thurmschacht gehen stündlich 10 cbm Wasser und 2 cbm Ozonluft von sterilisationssicherer Concentration. Das ozonisirte Thurmwasser sammelt sich in den am Fuss der Thürme liegenden Behältern, von wo aus es durch Ueberlauf in eine gemeinsame Sammelleitung zum Sammelbrunnen abfliesst. — Die Locomobile jeder selbstständigen Betriebshälfte setzt also die Wechselstrom- und Gleichstromdynamo in Gang, die den Strom für den Elektromotor der Wasserförderpumpe und des Windgebläses, sowie den Strom für die 3 Transformatoren geben, welche ihrerseits wieder die Betriebshochspannung für die in 3 selbstständigen Serien geschalteten 24 Ozonapparate liefern. Das Gebläse bewegt die gewöhnliche Luft durch die 3 Reihen einer Ozonapparatengruppe und drückt sie als Ozonluft mit sterilisationssicherer Concentration durch entsprechende Abzweigleitungen in die 3 arbeitenden Vollthürme einer Thurmreihe bez. deren 12 Schächte, in denen sie dann dem über eine 2 m hohe Schicht von Grobkies in feiner Vertheilung herunterrieselnden Rohwasser begegnet. Die unverbrauchte Ozonluft geht im Kreislauf zu den Ozonapparaten zurück. Das ozonisirte Wasser fliesst von den Thürmen durch ein gemeinsames Abflussrohr zum Sammelbrunnen, von dem aus es in die Hochdruckleitung gelangt. — Wie in den mechanisch wirkenden Sandfiltern die Betriebssicherheit abhängig ist von der Be-

schaffenheit und Instandhaltung der die Bakterien zurückhaltenden Schlammschicht, so ist sie bei dem rein chemischen Ozonverfahren bedingt durch das zuverlässige Wirken der Maschinen und Apparate, die das wirksame sterilisirende Ozon zu liefern haben. Ist einem Sandfilter durch schlechte Wartung oder einen andern der vielen möglichen Zufälle die filtrirende Schlammschicht schlecht geworden, so gelangt bakterienhaltiges, ungereinigtes Wasser in die Leitung; geräth bei dem Ozonverfahren die Ozonerzeugung in Unordnung, so ist ebenfalls die Gefahr einer Infection des Leitungswassers gegeben. Um nun beim Ozonverfahren das Hineingelangen von unbehandeltem, bakterienhaltigem Wasser in das Leitungsnetz in Folge von Betriebsstörungen zu verhindern, sind gewisse Sicherheitsvorrichtungen getroffen worden. Die Construction dieser Sicherheitsvorrichtungen wurde dadurch wesentlich vereinfacht, dass dabei eigentlich nur 2 Möglichkeiten von Betriebsstörungen zu berücksichtigen waren: 1. Das Ausbleiben des elektrischen Stromes in den Zuleitungen zu den Transformatoren, und 2. das Ausbleiben von Luft, bez. Ozonluft in den Ozonapparaten und Sterilisationsthürmen in Folge Stillstehens des Gebläses. — Diese Sicherheitsvorrichtungen, die im Hinblick auf die beiden Möglichkeiten in den Ozonanlagen auch in dem Schiersteiner Ozonwasserwerk angebracht sind, laufen in ihrer Wirkung darauf hinaus, den Wasserzufluss zu den Sterilisationsthürmen automatisch abzusperren, sobald eine Betriebsstörung durch Ausbleiben des Stroms oder der Luft eintritt. Geht kein Strom mehr durch die Zuleitungen zu den Transformatoren, so wird durch einen herunterfallenden Hebel eines in der Leitung eingeschalteten und stromlos gewordenen Elektromagneten eine Vorrichtung auf elektrischem Wege in Betrieb gesetzt, die ein Herabfallen eines in der Schwebe gehaltenen kegelförmigen Gummiverschlussventils und dadurch ein Abschliessen des Wasserzuflusses bewirkt. Versagt die Luft, oder vermindert sich der Luftstrom in erheblicher Weise, in Folge eines Fehlers am Ventilator, so fällt eine Windklappe, die in der Luftzuführung angebracht ist und beim normalen Betrieb durch den Luftstrom angehoben wird, aus ihrer Betriebslage zurück, legt sich an einen Contact und schliesst einen Stromkreis, der wieder sofort selbstthätig die Wasserzuführung zu den Thürmen des entsprechenden Apparatensatzes abschneidet. Sobald die eben charakterisirten Sicherheitsvorrichtungen in Function treten, fällt an einem am Schallbrett der Maschinenhalle angebrachten Klappenschranke eine Klappe mit der Reihennummer der fehlerhaft gewordenen Ozonapparate oder der Bezeichnung der „luftlosen" Betriebshälfte, während gleichzeitig ein lautes Glockensignal so lange ertönt, bis vom Betriebspersonal die Ursachen der Betriebsstörung beseitigt sind. — Schliesslich sind auch bei dem Einzelozonapparat Sicherungen und Alarmvorrichtungen gegen die einzige Betriebsstörung, die erfahrungsgemäss vorkommen kann, vorgesehen, nämlich gegen Kurzschluss der beiden Hochspannungspole durch Ausfliessen von Kühlwasser von dem mittleren in den unteren Theil des Ozonkastenapparates. Sobald das Kühlwasser aus irgend einer leckenden

Stelle des mittleren Theils des Kastens (eigentlicher Ozonapparat) in den unteren Theil des Kastens gelangt, auf dessen Glasboden der nicht geerdete Hochspannungspol isolirt steht, wird ein auf dem Glasboden liegender, durch eine Feder gespannt gehaltener Streifen Filtrirpapier nass und reisst ab. Die dadurch zurückschnellende Feder macht Contact, schaltet ein Läutewerk ein und veranlasst das Herabfallen eines nummerirten Klappensignals an einem Klappenschrank. — Für die Ozonsterilisation ist die Schiersteiner Anlage nicht typisch genug, insofern als die Anlage aus zufälligen Gründen nicht mit einem eigentlichen Wasserwerk organisch vereinigt werden konnte, was zur Folge hatte:

1. dass ein besonderer Heizbetrieb eingerichtet werden musste, während in typischen Fällen die Dampfmaschine der Ozonanlage ebenso wie die Dampfmaschine des Pumpwerks ihren Dampf von der Centralkesselanlage beziehen werden;

2. dass das Werk anstatt der 4 m, die es selbst braucht, das Wasser 18 m hoch heben muss;

3. dass dem isolirt liegenden Werk augenblicklich nicht genug Wasser für den Betrieb der Kondensationsanlage zur Verfügung steht.

Die Kosten der Wasserreinigung durch Ozon belaufen sich unter Annahme einer Leistung von 250 cbm einschliesslich Verzinsung (4 Proc. von den Gesammtanlagekosten für Gebäude, Maschinen, Ozonapparate und Thürme) und reichlicher Amortisation für die verschiedenen Theile der Anlage (3 bis 10 Proc.) auf etwa 2 Pfg. für 1 cbm. Die Betriebskosten betragen davon 1,4 Pfg., wovon auf Kohlenverbrauch für Ozonerzeugung 0,4 Pfg. entfallen. — Versuche ergaben, dass das Ozon, von einer Concentration, wie es aus den Siemens'schen Ozonapparaten kommt, wenn es dem Wasser in Siemens'schen Sterilisationsthürmen mit Grobkiesfüllung von bestimmter Höhe zugeführt wird, auf ein Gemenge von pathogenen Keimen (z. B. Cholera, Typhus, Ruhr) und nicht pathogenen Bakterien derart wirkt, dass die pathogenen alle und die gewöhnlichen Wasserbakterien bis auf einige sporenbildende resistente, aber ganz harmlose, abgetödtet werden.

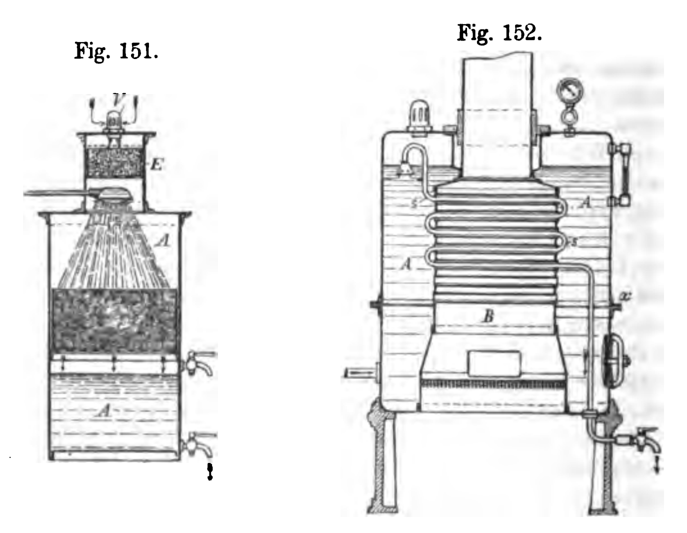
Die Reinigung des Trinkwassers durch Ozon in Schiedam und in Nieuwersluis bei Amsterdam beschreibt H. J. van 't Hoff (Z. Elektr. 1902, 30). Der elektrische Strom wird von einer Wechselstromdynamo von 110 Volt geliefert (100 Perioden). Diese 110 Volt werden durch einen Helios-Transformator zu 10 000 Volt transformirt und weitergeführt nach dem Ozonapparat. Da dieser mit einem Pole geerdet ist, ist derselbe also gefahrlos. Er besteht aus einer Zusammenordnung einer grossen Anzahl metallener Röhren, von welchen in jeder Ozon sich mittels dunkler Entladung bildet. Durch diesen Ozonapparat wird die zu ozonisirende Luft angesogen, mit Geschwindigkeiten von 40 *l* die Minute oder mehr, nachdem sie vorher mittels Chlorcalciums getrocknet worden ist. Die Ozonisirung findet ohne jede Abkühlung statt, und wird im Ozonapparate eine Concentration von 3,5 bis 5 mg im Liter erreicht, je nach der Luftgeschwindigkeit. Für Sterilisations-

zwecke hat sich eine Concentration von 3 bis 3,5 mg als genügend gezeigt. Die ozonisirte Luft wird nun weiter durch eine Pumpe unter einen Sterilisator geführt, aus dem sie von oben entweicht. Als Wasserquelle wurde in Schiedam auf dem Wasserwerke einmal filtrirtes Wasser benutzt, in Nieuwersluis aber Oberflächenwasser, herrührend von Poldern und von sehr schlechter Beschaffenheit. Dieses Wasser wird durch ein Schnellfilter, System Kröhnke, von den groben Verunreinigungen filtrirt und dann oben in den Sterilisator geführt durch eine Centrifugalpumpe, getrieben von einer dreipferdigen Laval-Turbine. Der Sterilisator arbeitet also als Gegenstromapparat. Das sterilisirte Wasser entweicht unten am Sterilisator und wird dann weiter nach dem Reinwasserkeller befördert. Die ganze Installation in Nieuwersluis, welche auch in Schiedam arbeitete, ist auf eine Leistung von 20 bis 30 cbm die Stunde eingerichtet.

Keimsichere Belüftung von sterilisirtem Wasser. Nach M. Birkenmayer (D. R. P. Nr. 131 230) wird eine keimsichere Belüftung von sterilisirtem Wasser dadurch erzielt, dass das zuvor auf geeignete Weise durch Kochen keimfrei gemachte und entlüftete Wasser in einen durch ein keimsicheres Luftfilter *E* (Fig. 151) mit der Aussenluft in Verbindung stehenden Behälter *A* in fein vertheiltem Zustand eingeführt wird, zum Zwecke, sich mit der vorhandenen und selbstthätig nachgesaugten keimfreien Luft zu sättigen.

Die Sterilisirung des Wassers erfolgt nach demselben (D. R. P. Nr. 131 096) in einem Kessel *A* (Fig. 152), der constanten

Fig. 151. Fig. 152.




Wasserzu- und -Abfluss besitzt, wobei die Wasserführung so angeordnet ist, dass der Eintritt im unteren Theil des Kessels, der Abfluss von der siedenden Oberfläche aus durch eine Spirale *S* erfolgt, deren Windungen

entweder die Quersiederohre der Feuerbüchse *B* durchziehen oder dicht unter dem siedenden Wasserspiegel angeordnet sind, zu dem Zwecke, absolut keimfreies Wasser herzustellen.

Sterilisiren und Sterilhalten von Trinkwasser bis kurz vor dem Gebrauch. Nach Kaysser (D.R.P. Nr. 134718) wird zusammen mit Superoxyd dem Wasser eine geringe Menge Chlorcalcium zugesetzt, um hierdurch nach beendeter Sterilisirung und nach dem in bekannter Weise erfolgten Zusatz von Kohlensäure ein den natürlich vorkommenden Trinkwässern in Zusammensetzung und Geschmack ähnliches Product zu erzielen.

Wasserreinigung mit Chlor. V. Rabs (Hyg. Rundsch. 11, 1085) stellte vergleichende Versuche mit Chlorkalk und Natriumhypochlorit bezüglich deren Werth für die Trinkwasser-Desinfection an; zu denselben wurden nicht über 24 Stunden alte Agarculturen von Bacterium typhi, Bacterium coli und Choleravibrionen verwendet. Die Resultate waren, je nach der Versuchsanordnung, günstig oder ungünstig. Letzteres war namentlich bei Anwendung des von Schüder angegebenen Pepton-Anreicherungsverfahrens der Fall. Jedenfalls ergibt sich, dass es für die praktische Trinkwasser-Desinfection bei beiden Präparaten zur absolut sicheren Abtödtung mindestens einer Einwirkung von 30 Minuten bedarf. Bei dem schwankenden Gehalt des Chlorkalks wie auch des Natriumhypochlorits an freiem Chlor wird in vielen Fällen auch diese Zeit nicht genügend sein.

Sterilisation des Trinkwassers mit Chlorkalk. Damit nach Engels (C. Bakt. 32, 495) kein Keim mehr nachzuweisen ist, muss man 0,45 g Chlorkalk auf 1 *l* Wasser anwenden. Durch eine solche Menge und durch die der weiterhin entsprechend zu vermehrenden Reagentien wird aber die Beschaffenheit des Wassers schon wesentlich beeinflusst.

Die Wasserreinigung mit Brom nach Schumburg (Z. Hyg. 39, 511) ist nach Engels (C. Bakt. 31, 651) unzuverlässig, da weder Typhus- noch Cholerakeime vollständig beseitigt werden.

Verfahren zum Destilliren von Wasser von S. Bessonoff (D. R. P. Nr. 125396) besteht darin, dass der Dampf zum Theil direct in einer Kühlvorrichtung, zum Theil in einer besonderen Heiz- und Condensationsbatterie condensirt und von dieser als abdestillirtes Wasser in die Kühlvorrichtung geleitet wird.

Apparat zur Verdampfung von Seewasser von J. Davie (D. R. P. Nr. 134523) ist zur leichten Entfernung der Destillationsrückstände mit aufklappbarer Wandung und mit drehbaren, durch Dampf aus Hochdruckdampfkesseln zu beheizenden Schlangen ausgestattet.

Anfressungen von Rohrleitungen für See- und Salzwasser. Nach A. Herzberg (Z. Ingen. 1902, 816) sind schmiedeiserne Rohrleitungen sehr ungeeignet, insbesondere für warmes See- oder Salzwasser. Die Verzinkung im Innern nützt gar nichts; es

scheint sogar, dass die verzinkten Rohre weniger gut halten als die rohen, weil die Rohre im Innern vor dem Verzinken nicht gereinigt werden können; die Verzinkung im Innern eines engen Rohres ist durchaus nicht controlirbar, so dass die Zinkdecke im Innern eines Rohres keineswegs gleichmässig geräth. Die nicht gut gedeckten Stellen sind es, die dann um so früher entzwei gehen. Hierzu kommt, dass man die Rohre verarbeiten (biegen, durchschneiden u. s. w.) muss; dabei wird nothwendiger Weise die Zinkdecke an manchen Stellen entfernt, und diese werden dann früher und stärker angegriffen, als wenn gar keine Verzinkung erfolgt wäre. — Kupferne Rohre haben sich jahrelang für See- und Salzwasser gut gehalten, wenn man streng darauf hielt, dass das Kupfer des Rohres an keiner Stelle unmittelbar mit einem anderen Metall und gleichzeitig mit der Flüssigkeit in Berührung kam. Die Rohre werden mit kupfernen Schellen an der Wand befestigt. Die Verbindung der Rohre über 50 mm Durchmesser unter einander erfolgte derart, dass hinter kupferne hart aufgelöthete Bordscheiben eiserne lose Flantsche gelegt wurden; zwischen den kupfernen Scheiben liegen Gummischeiben aus reinem Gummi (sogenannter Idealgummi, der auch für heisses Wasser hält). Wenn man voraussah, dass die Rohre und Flantsche auch von aussen, insbesondere durch See- oder Salzwasser, nass werden konnten, so wurde auch aussen, an den Stellen, wo die eisernen Flantsche mit dem Kupfer in Berührung kamen, eine Isolirung mittels Gummischnur gemacht; selbst die Schraubenköpfe wurden so behandelt. Die kupfernen Rohre von 50 mm und darunter (H. empfiehlt nur gezogene, nicht gelöthete Rohre zu nehmen) werden mittels Rothgussverschraubungen mit eingeschliffenem Kegel verbunden; die Rohre erhalten zu diesem Zwecke feines, sog. Messinggewinde, das sehr gut dichtet. Die Abzweige werden aussen aus Kupfer hart aufgelöthet. — Ganz unverwüstlich gegen Seewasser und Soole haben sich gusseiserne und Stahlguss-Rohre erwiesen. H. verwendet deshalb ausnahmslos für solche Zwecke zu Leitungen von 40 mm und darüber nur dieses Material, und zwar Flantschrohre. Die Verzweigungsleitungen von 30 mm Durchmesser und darunter werden in der oben beschriebenen Weise aus Kupfer hergestellt, aber mittels sehr gut isolirender Dichtung an die gusseisernen Rohre angeschlossen. Zu diesen Dichtungen zählen nicht: Pappe, Metalldichtungen, Hanf, Mennige u. dgl.

Wirkung von Seewasser auf Metalle. E. Cohen (Engineer 1902, 469) schlägt als Schutz für Messing starke Ueberzüge von Zinn, Kupferoxyd oder Nickel vor; noch besser wäre es, die Rohre ganz aus Nickel herzustellen. Als bestes Mittel aber ergibt sich aus seinen Untersuchungen eine elektrisch leitende Verbindung zwischen den gefährdeten Rohren und besonders zu diesem Zwecke in die See gehängten Zink- oder Eisenplatten, sowie die Einschaltung einer Stromquelle, etwa einer Accumulatorenbatterie, in diese Leitung, derart, dass der positive Pol der Stromquelle mit den Zinkplatten, der negative mit den Rohren verbunden ist. Ausserdem ist auf sorgfältigste Isolation aller elektrischen

Leitungen und wenn möglich auch der Rohre gegen den Schiffskörper zu achten.

Im Anschluss hieran gibt Yarrow u. A. folgende Tabelle:

| Art der Rohre | Art des Versuches | Verlust der Rohre in 10 Tagen auf 1 qc in mg |
|---|---|---|
| Rohre aus weichem Flusseisen | Gefäss verschlossen; Rohr in kochendem Seewasser und Wasserstoff | 0,017 |
| | Gefäss verschlossen; Rohr in kochendem Seewasser und Luft | 0,046 |
| | Gefäss offen; Rohr in Seewasser und Luft | 0,682 |
| | Gefäss offen; Rohr in Seewasser, Luft durchgeblasen | 1,216 |
| | Gefäss offen; Rohr in Seewasser von 38° und Luft | 1,270 |
| | Gefäss verschlossen; Rohr in kochendem Schmutzwasser und Wasserstoff | 0,029 |
| | Gefäss offen; Rohr in Schmutzwasser und Luft | 0,537 |
| | Gefäss verschlossen; Rohr in kochendem destillirtem Wasser und Wasserstoff | 0,217 |
| | Gefäss verschlossen; Rohr in Seewasser unter rd. 0,7 Atm. Ueberdruck | 0,330 |
| | Gefäss verschlossen; Rohr in Schmutzwasser unter rd. 0,7 Atm. Ueberdruck | 0,228 |
| | Gefäss verschlossen; Rohr in destillirtem Wasser unter rd. 0,7 Atm. Ueberdruck | 0,332 |

Bleiröhren für Wasserleitungen. Nach P. Carles (Chem. Centr. 1901, 335) ist es in Frankreich nicht selten, dass das Trinkwasser Blei enthält, da viele Orte mit einem an Mineralstoffen armen Grundwasser versorgt sind. Wasser dieser Art ist aber in der Regel fähig, Blei aufzunehmen. Von den im Wasser vorkommenden Bestandtheilen begünstigen die Nitrite die Bleiaufnahme am meisten; auch Luftzutritt unterstützt diesen Angriff wesentlich. Das Blei bleibt im Wasser als unlösliches basisches Hydrocarbonat suspendirt. Man kann demnach durch Filtration den grössten Theil des Bleies zurückhalten. In einem Falle von Bleiaufnahme spielten Nitrite und freie Kohlensäure eine Rolle, welche letztere das Bleihydrocarbonat zu lösen vermag, so dass sich durch Filtration allein das Wasser nicht unschädlich machen liess. Als Mittel, den Bleiangriff durch das Wasser zu verhüten, bewährt sich mitunter das Calciumdicarbonat.

Wasserleitungsröhren aus Blei. Nach S. Ruzicka (Arch. Hygiene 41, 23) ist der Einfluss der im Wasser gelösten Salze auf die Grösse des Bleiangriffes von der Basis des Salzes so viel wie unabhängig, es verhalten sich vielmehr alle untersuchten Basen ($K_2O$, $Na_2O$, $CaO$, $MgO$, $(NH_4)_2O$) völlig gleich. — Der Einfluss der im Wasser gelösten Salze auf die Grösse des Bleiangriffes wird durch die Säure des

betreffenden Salzes bedingt, und zwar wird der Bleiangriff durch salpetersaure Salze vergrössert oder wenigstens (bei gewissen Concentrationen) nicht behindert; durch die Chloride, Sulfate und Carbonate wird die Grösse des Bleiangriffes vermindert, und zwar in der angegebenen Reihenfolge in steigendem Maasse. — Das Carbonat, zur Lösung des Sulfats, Chlorids, Nitrats zugesetzt, hatte immer eine Herabsetzung des Bleiangriffes zur Folge. Das Sulfat, zur Lösung des Chlorids, Nitrats zugesetzt, hatte eine Herabsetzung des Bleiangriffes zur Folge; zum Carbonat aber zugesetzt, hat es keine Veränderung herbeigeführt. Das Chlorid, zur Lösung des Sulfats, Nitrats zugesetzt, hatte eine Herabsetzung des Bleiangriffes zur Folge; zur Carbonatlösung aber hinzugefügt, hat es in drei Experimenten eine Erhöhung des Bleiangriffes hervorgerufen, und in einem vierten Experimente (bei welchem das Carbonat bedeutend überwog) zeigte es keinen Einfluss. Das Nitrat, zur Lösung des Carbonats, Sulfats, Chlorids zugesetzt, hat immer eine Erhöhung des Bleiangriffes hervorgerufen. Es ergibt sich somit auch bei diesen gemischten Lösungen dieselbe aufsteigende Reihe — Nitrat, Chlorid, Sulfat, Carbonat — in Bezug auf die Fähigkeit, den Bleiangriff zu beschränken, wie bei den einfachen Salzlösungen. — Kommt Blei mit immer neuen Mengen einer Carbonatlösung in Berührung, so sinkt die Menge des an die Flüssigkeit abgegebenen Metalls. Bei stetiger Erneuerung der selbst unter freiem Luftzutritt stehenden und Nitrate enthaltenden Lösung sinkt die Menge des an dieselbe abgegebenen Metalls bis auf sehr geringe Werthe, wenn eine genügende Menge von Carbonaten zugegen ist; wenn aber diese sinkt, so steigt sehr schnell die Menge des in die Flüssigkeit übergehenden Metalls. Freie, in der Lösung enthaltene Kohlensäure bewirkt (der allgemein verbreiteten Anschauung ganz entgegengesetzt) eine, meistens sogar recht bedeutende Verminderung des Bleiangriffes, und zwar auch dann, wenn sie im Ueberschuss vorhanden ist (sowohl in destillirtem Wasser als auch in verschiedenen Salzlösungen). — Durch die Anwesenheit organischer Substanzen wird der Bleiangriff nicht allgemein erhöht (Macerationen von Grasblättern, Rettichblättern, Fischfleisch haben eine Erniedrigung, Macerationen von Torf eine Erhöhung hervorgerufen, und zwar sowohl im destillirten Wasser als auch in Lösungen anorganischer Salze). Als das mächtigste Mittel zur Hemmung des Bleiangriffes erschienen unter den untersuchten Substanzen die Carbonate, die Kohlensäure (und der Grasblätteraufguss).

Kesselspeisewasser. Als Kesselsteinmittel empfehlen W. Rüterbusch und E. Bodstein (D. R. P. Nr. 132 226) Erdöl. Da dieses jedoch im Wasser unlöslich ist, so schwimmt es meist an der Oberfläche, und kann daher nur unvollkommen zur Wirkung gelangen. Man hat deshalb versucht, das Petroleum mit einer wässerigen Flüssigkeit zu emulgiren und für diesen Zweck Seifenlösung in Anwendung gebracht. Es hat sich jedoch gezeigt, dass es nur bei stark alkalischen Seifenlösungen gelingt, eine vollkommene Emulsion zu erhalten. Da jedoch freies oder schwach gebundenes Alkali äusserst nachtheilig auf

die Armaturen einwirkt, so ist auch diese Methode zu verwerfen. Nach dem vorliegenden Verfahren wird nun eine vollkommen neutrale, wässerige Petroleumemulsion in der Weise hergestellt, indem man Petroleum in einer wässerigen Saponinlösung unter Zusatz von Verdickungsmitteln, wie Glycerin, Stärke, Zucker, Dextrin, Gummi arabicum, neutrale oder überfettete Seife u. s. w. auf das Feinste emulgirt (?).

Reinigung von Kesselspeisewasser. Zum Ausscheiden der festen Bestandtheile aus dem Speisewasser wird dieses nach E. Petersen (D. R. P. Nr. 133 720) durch Mischung mit Kesselwasser oder-Dampf in einem Behälter erhitzt, welcher mit einem Pistonflächenfilter, dessen Platten die im Wasser enthaltenen fettigen Bestandtheile aufsaugen, zusammengestellt ist. Die Oel aufsaugenden Platten des Pistonflächenfilters sind oben und unten an Spannbügeln befestigt und von hohlen Blechsegmenten umschlossen.

Anordnung von Schwimmkörpern in Dampfkesseln zur Vergrösserung der Verdampfungsfläche und zur Verhinderung der Kesselsteinbildung an den Kesselwänden. Nach C. Faesch (D. R. P. Nr. 131 523) sind im Kesselinnern, ungefähr in der Höhe der mittleren Wasserstandslinie, mit möglichst grosser Oberfläche versehene Schwimmkörper von solcher Gestalt und derart leicht beweglich gehalten, dass sie beim Betrieb des Kessels innerhalb gewisser Grenzen ihre Lage verändern und dabei abwechselnd mit einem Theil ihrer Oberfläche in das Kesselwasser, hernach in den Dampfraum eintauchen können. Diese Schwimmkörper sind von solchem Stoff hergestellt oder mit solchen Stoffen gefüllt, dass sie die Kesselstein bildenden Beimengungen des Kesselwassers aufsaugen oder ausfällen.

Vorrichtung zur gleichzeitigen Vorwärmung und Reinigung von Kesselspeisewasser. Nach A.-G. Hohenstein (D. R. P. Nr. 131 438) wird das Speisewasser auf seinem Wege nach dem Kessel durch das Kesselwasser selbst erhitzt und seine Bewegung dazu benutzt, einen lebhaften Wasserumlauf im Kessel zu erzeugen. Der Vorwärmer wird vom Speisewasser und vom Kesselwasser getrennt durchflossen, und zwischen der vom Vorwärmer zum Kessel zurückführenden Kesselwasserleitung und der vom Vorwärmer zum Kessel führenden Speiseleitung ist ein Injector eingeschaltet, so dass das im Vorwärmer erhitzte und von seinen Unreinigkeiten befreite Speisewasser bei erfolgender Speisung sich erst unmittelbar vor dem Eintritt in den Kessel mit dem durch den Injector aus dem Vorwärmer angesaugten und dadurch in Umlauf gesetzten Kesselwasser mischt.

Zur Verhinderung der Kesselsteinbildung in Dampfkesseln wird nach R. L. Gamlen (D. R. P. Nr. 134 457) in den Kessel Jute- oder andere Fasermasse, gegebenenfalls mit einem löslichen Bindemittel einbracht. Die durch die gesammte Wassermenge im Kessel

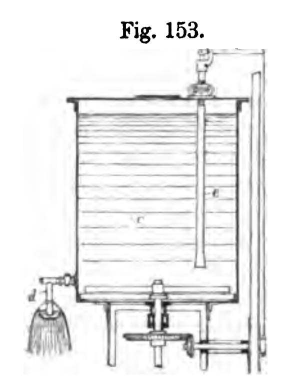
---

1) Ausführlich in F. Fischer: Chemische Technologie des Wassers; 2. Aufl. soll im Herbst 1903 erscheinen.

hindurch zerstreuten Fasertheilchen sollen als eine Menge von Niederschlagskernen wirken, an denen die Kesselstein bildenden Körper im Wasser haften, sowie sie aus der Lösung im Kesselwasser ausgeschieden werden. (Sehr zweifelhaft.)

Vorrichtung zum Zuführen der Lösung von Chemikalien für die Wasserreinigung nach Allgemeine Städtereinigungsgesellschaft (D. R. P. Nr. 127 326) ist der die Lösung aufnehmende Behälter *c* (Fig. 153) nach dem Princip der Mariotte'schen Flasche mit der atmosphärischen Luft, mit der Druckluft eines Windkessels oder einem anderen Druckmittel nur durch ein verschliessbares, mit Belüftungsventil versehenes Rohr *e* verbunden, welches im Behälter oberhalb des unteren Auslasses *d* des Behälters in einer constanten oder regelbaren Höhe ausmündet, so dass der Ausfluss der Lösung nur unter dieser Druckhöhe unabhängig von dem jeweiligen Flüssigkeitsstande erfolgt.

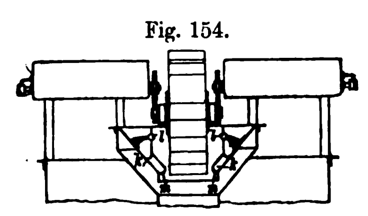
Fig. 153.



Vorrichtung zum Mischen von Flüssigkeiten an Wasserreinigungsapparaten. Nach C. Menke (D. R. P. Nr. 128 301) wird eine innige Mischung von Flüssigkeiten, z. B. von Wässern mit Chemikalienlösungen, dadurch erzielt, dass das Wasser sowie die Lösung aus höher stehenden Behältern durch tangential oder schräg einmündende Rohre in einen Trichter eingeleitet werden, in welchem sie, mit durch den freien Fall beschleunigter Bewegung, an der Wandung desselben rotirend hinabsinken und in einen tiefer stehenden Behälter abfliessen.

Die Reagens-Mischvorrichtung für Wasserreinigungsapparate, bei welchen durch das zu reinigende Wasser selbst die Zuführung der Fällungsmittel in fester Form bewirkt wird, von C. Schmidt (D. R. P. Nr. 134 770) besteht aus einem schräg unterhalb der Zuführungsvorrichtung gelagerten, als Rinne *m* (Fig. 154) ausgebildeten Spritzblech *k* und demselben gegenüber angeordneten Brauserohren *l*, zum Zwecke, die Reagentien vollständig zu lösen und mit dem zu reinigenden Wasser mischen zu können.

Fig. 154.



Die Untersuchung von Kesselspeisewasser bespricht J. Pfeifer (Z. angew. 1902, Sonderabdr.).

Chlormagnesium im Dampfkessel. Nach Ost (Chemzg. 1902, 820) entwich beim Erhitzen einer 5proc. Chlormagnesiumlösung auf 10 Atm. in einem kleinen metallisch blank gescheuerten Kessel aus

Siemens-Martin-Flusseisen keine Salzsäure. Nach 2stündigem Erhitzen enthielt der Kesselinhalt viel $Fe_3O_4$, nachdem in der Stunde über 100 cc Wasserstoff entwichen waren, ferner enthielt 1 *l* 105 bis 143 mg Eisen gelöst.[1]) — W. Feld (das. S. 1099) bemerkt dazu, so lange nicht eingehende Versuche an einem Dampfkessel vorliegen, müsse daran festgehalten werden, dass Wasser, welches Salze gelöst enthält, besonders aber magnesiumchloridhaltiges Wasser, einen ausserordentlich zerstörenden Einfluss auf die Dampfkesselwandungen ausübt.

Bestimmung der Reinigungswirkung von Kläranlagen für städtische Abwässer. Zur Erlangung von Vergleichsproben versetzt Schmidt (Hydrotekt 1902, 197) das zufliessende Wasser mit Uranin O der Höchster Farbwerke und nimmt die Proben des aus den Klärbecken abfliessenden Wassers, wenn hier die Färbung auftrat. Er erhielt so z. B. im Zufluss (Z.) und Abfluss (A.) folgende Werthe:

| | | Suspendirte Stoffe | | | Gelöste Stoffe | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | organ. | anorgan. | Stickstoff | organ. | anorgan. | Chlor | Ammon. | Stickstoff | Verbrauch von Sauerstoff |
| 11. März | Z. | 470 | 122 | 75 | 720 | 662 | 102 | 76 | 32 | 104 |
| | A. | 102 | 30 | 18 | 438 | 638 | 84 | 100 | 30 | 62 |
| 26. März | Z. | 523 | 192 | 16 | 498 | 705 | 233 | 49 | 83 | 81 |
| | A. | 99 | 45 | 8 | 344 | 630 | 155 | 22 | 90 | 55 |
| 3. April | Z. | 705 | 213 | 6 | 466 | 707 | 205 | 90 | 88 | 74 |
| | A. | 174 | 48 | 1 | 366 | 708 | 197 | 111 | 56 | 49 |
| 23. Mai | Z. | 613 | 220 | 6 | 560 | 708 | 247 | 148 | 12 | 139 |
| | A. | 83 | 39 | 2 | 528 | 571 | 246 | 153 | 8 | 85 |
| 18. Juli | Z. | 566 | 160 | 21 | 484 | 644 | 205 | 112 | 12 | 99 |
| | A. | 62 | 22 | 13 | 300 | 474 | 184 | 87 | 13 | 88 |

Der Chlorgehalt zeigt, dass dieses Verfahren durchaus nicht sicher zu vergleichbaren Proben führt[2]).

Kanalwasser und Rieselfelder in Breslau[3]) nach B. Fischer (Jahresb. Unters. Breslau 1902):

1) Wirkliche Dampfkessel haben keine metallischblanke Flächen und werden fortdauernd mit sauerstoffhaltigem Wasser gespeist; die Verhältnisse sind hier also wesentlich anders.

2) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung, 3. Aufl., S. 109 u. 111 (Berlin 1902).

3) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, 3. Aufl., S. 196.

**P. St. = Kanalwasser aus dem Sandfang der Haupt-Pumpstation am Zehndelberg. Pumpstation Ransern. Entw. Gr. Osw. R. = Rieselwasser aus den**

| Im Liter Wasser sind enthalten mg | April 1900 | | | Mai 1900 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | P. St. | Entw. Gr. Rans. | Entw. Gr. Osw. R. | P. St. | Entw. Gr. Rans. | Entw. Gr. Osw. R. |
| Suspendirte Stoffe . . | 336 | 30 | 35 | 332 | 15 | 16 |
| organische „ . . | 222 | — | — | 232 | — | — |
| Gelöste Stoffe . . . . | 749 | 476 | 479 | 772 | 556 | 563 |
| organische Stoffe . . | 80 | 70 | 91 | 272 | 97 | 102 |
| Chlor . . . . . . | 97 | 81 | 68 | 133 | 100 | 102 |
| Kieselsäure $SiO_2$ . . . | 17 | 11 | 12 | 18 | 13 | 13 |
| Schwefelsäure $SO_3$ . . | 128 | 94 | 98 | 118 | 102 | 93 |
| Salpetersäure $N_2O_5$ . . | — | Spur | Spur | — | Spur | Spur |
| Phosphorsäure $P_2O_5$ . . | 15 | — | — | 19 | — | — |
| Ammoniak . . . . . | 51 | 6 | 5 | 91 | 6 | 4 |
| Gesammt-Stickstoff . . | 50 | 7 | 6 | 74 | 9 | 8 |
| Calciumoxyd . . . . | 128 | 94 | 98 | 120 | 99 | 102 |
| Magnesiumoxyd . . . | 20 | 22 | 21 | 16 | 18 | 22 |
| Eisenoxyd und Thonerde | 4 | 4 | 4 | 5 | 5 | 4 |
| Bleibende Härte . . . | 9,4° | 7,2° | 8,3° | 8,7° | 7,8° | 8,1° |
| $KMnO_4$-Verbr. . . . | 103 | 89 | 36 | 176 | 105 | 65 |
| | November 1900 | | | December 1900 | | |
| Suspendirte Stoffe . . | 438 | 16 | 14 | 720 | 56 | 40 |
| organische „ . . | 370 | — | — | 489 | — | — |
| Gelöste Stoffe . . . . | 1149 | 558 | 597 | 1012 | 585 | 592 |
| organische Stoffe . . | 312 | 45 | 59 | 383 | 54 | 30 |
| Chlor . . . . . . | 174 | 110 | 116 | 156 | 113 | 116 |
| Kieselsäure $SiO_2$ . . . | 16 | 14 | 12 | 27 | 23 | 26 |
| Schwefelsäure $SO_3$ . . | 48 | 126 | 127 | 96 | 106 | 114 |
| Salpetersäure $N_2O_5$ . . | — | Spur | Spur | — | 30 | 23 |
| Phosphorsäure $P_2O_5$ . . | 19 | — | — | 19 | — | — |
| Ammoniak . . . . . | 89 | 5 | 3 | 70 | 9 | 7 |
| Gesammt-Stickstoff . . | 82 | 13 | 5 | 66 | 9 | 8 |
| Calciumoxyd . . . . | 66 | 83 | 85 | 103 | 104 | 103 |
| Magnesiumoxyd . . . | 11 | 21 | 21 | 25 | 20 | 26 |
| Eisenoxyd und Thonerde | 4 | 23 | 21 | 2 | 8 | 5 |
| Bleibende Härte . . . | 7,6° | 5,8° | 7,0° | 8,0° | 5,4° | 6,4° |
| $KMnO_4$-Verbr. . . . | 492 | 30 | 47 | 212 | 40 | 22 |

Auch hier zeigt der Chlorgehalt, dass ein Theil der Proben nicht zusammen gehört. — Das Leitungswasser (filtrirtes Oderwasser) hatte folgende Zusammensetzung: siehe Tabelle S. 434.

Fettgewinnung aus Abwasserschlamm. Buttenberg (Z. angew. 1902, 1207) hat eine Reihe von Schlammproben aus Hamburger Sielen untersucht und gefunden, dass der Fettgehalt derselben zwischen 6 bis 67 Proc. der Trockensubstanz schwankt. In Cassel

**ntw. Gr. Rans. = Rieselwasser aus dem Hauptentwässerungsgraben oberhalb der auptentwässerungsgraben an der Oswitz-Ranserner Grenze.**

| Juni 1900 | | | Juli 1900 | | | September 1900 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| P. St. | Entw. Gr. Rans. | Osw. R. | P. St. | Entw. Gr. Rans. | Osw. R. | P. St. | Entw. Gr. Rans. | Osw. R. |
| 188 | 30 | 20 | 488 | 20 | 20 | 331 | 11 | 14 |
| 140 | — | — | 172 | 1 | 2 | 207 | — | — |
| 596 | 568 | 584 | 388 | 563 | 579 | 928 | 584 | 617 |
| 166 | 86 | 96 | 184 | 124 | 127 | 410 | 60 | 66 |
| 69 | 108 | 108 | 52 | 104 | 111 | 129 | 121 | 109 |
| 13 | 16 | 11 | 16 | 19 | 17 | 14 | 15 | 13 |
| 131 | 100 | 72 | 50 | 100 | 100 | 84 | 107 | 115 |
| — | 11 | 18 | — | Spur | Spur | — | Spur | 32 |
| 7 | — | — | 4 | — | — | 14 | — | — |
| 20 | 5 | 6 | 20 | 6 | 5 | 69 | 8 | 5 |
| 19 | 9 | 9 | 20 | 4 | 6 | 69 | 10 | 8 |
| 119 | 150 | 128 | 60 | 96 | 98 | 92 | 92 | 90 |
| 27 | 18 | 24 | 15 | 25 | 19 | 25 | 18 | 20 |
| 3 | 1 | 7 | 3 | 5 | 3 | 3 | 6 | 8 |
| 6,1° | 6,1° | 5,1° | 4,3° | 5,3° | 5,3° | 6,5° | 5,8° | 6,5° |
| 120 | 18 | 21 | 103 | 45 | 30 | 326 | 57 | 31 |
| **Januar 1901** | | | **Februar 1901** | | | **März 1901** | | |
| 448 | 103 | 96 | 536 | 77 | 62 | 241 | 40 | 92 |
| 323 | — | — | 433 | — | — | 155 | — | — |
| 964 | 521 | 622 | 799 | 684 | 588 | 780 | 468 | 569 |
| 292 | 40 | 48 | 156 | 64 | 39 | 212 | 50 | 59 |
| 195 | 123 | 121 | 181 | 127 | 121 | 149 | 88 | 111 |
| 18 | 13 | 14 | 18 | 14 | 14 | 15 | 12 | 16 |
| 93 | 107 | 119 | 88 | 103 | 117 | 98 | 70 | 131 |
| — | Spur | Spur | — | Spur | Spur | — | — | — |
| 25 | — | — | 27 | — | — | 18 | — | — |
| 132 | 14 | 9 | 108 | 11 | 6 | 89 | 9 | 2 |
| 130 | 15 | 9 | 119 | 13 | 7 | 86 | 11 | 4 |
| 73 | 105 | 110 | 85 | 109 | 109 | 76 | 89 | 96 |
| 24 | 21 | 23 | 25 | 21 | 23 | 22 | 16 | 18 |
| 2 | 11 | 15 | 1 | 16 | 14 | 4 | 12 | 10 |
| 8,5° | 6,4° | 6,4° | 8,8° | 9,1° | 8,2° | 6,2° | 6,1° | 6,6° |
| 350 | 45 | 31 | 26 | 72 | 47 | 376 | 70 | 35 |

befreit man die aus den Haushaltungen von etwa 110 000 Einwohnern stammenden Abwässer vor dem Einleiten in die Fulda durch mechanische Sedimentirung von den ungelösten Verunreinigungen. Es werden dabei täglich ungefähr 50 cbm Schlamm gewonnen, die sich nach und nach in der Nähe der Kläranlage zu umfangreichen Bergen anhäuften und zu arger Belästigung der bewohnten Umgebung führten. Dieser Uebelstand hat sich durch die nun eingeführte Verarbeitung des Abwasserschlammes

| In 1 Liter mg | 2. April 1900 | 2. Juli 1900 | 2. October 1900 | 2. Januar 1901 |
|---|---|---|---|---|
| Gelöste Stoffe, davon | 150 | 197 | 228 | 200 |
| Glühverlust | 46 | 46 | 38 | 28 |
| Glührückstand | 103 | 151 | 189 | 172 |
| Chlor | 16 | 17 | 28 | 22 |
| Kieselsäure $SiO_2$ | 6 | 7 | 13 | 10 |
| Schwefelsäure $SO_3$ | 23 | 33 | 34 | 27 |
| Calciumoxyd CaO | 39 | 64 | 68 | 53 |
| Magnesiumoxyd MgO | 7 | 6 | 16 | 12 |
| Eisenoxyd und Thonerde | 1 | 1 | 1 | 2 |
| Gesammt-Härte | 3,80° | 4,36° | 7,05° | 6,15° |
| Verbrauch an Kaliumpermanganat | 15 | 15 | 28 | 18 |

auf Fett beseitigen lassen. Diese Fettgewinnung beruht darauf, dass der Schlamm, nach dem Erhitzen auf 100°, Abpressen und Trocknen mit Benzol ausgezogen wird. Dabei erhält man eine ziemlich feste Fettmasse, die durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gereinigt wird, um dann zur Fabrikation von Kerzen und Seifen Verwendung zu finden.

Apparat zur Gewinnung von Fett aus Abwässern von Ch. Kremer (D. R. P. Nr. 126 672) besteht aus einem unten offenen, mit Zuleitungsrohr *e* (Fig. 155) versehenen Fettbehälter *a*, welcher mit einem ihn umgebenden Gefäss *b* communicirt. Das äussere Gefäss *b* ist mit einer mit Abflussrohr *d* versehenen Ueberlaufkammer *c* verbunden, zum Zweck, das in dem Behälter *a* vom Fett getrennte Wasser abzuführen.

Fig. 155.

Apparat zur mechanischen Abwasserreinigung von F. Pich (D. R. P. Nr. 128 217) besteht aus einem kreisförmigen, rotirenden Gerinne mit perforirtem Boden und ebenfalls perforirten, aber feststehenden Seitenwänden. Die Abwässer fliessen dem Apparat durch einen Kanal zu und treten während der langsamen Rotation des Gerinnes durch dessen Boden in einen Abflusskanal, während die festen Stoffe auf dem Boden zurückbleiben, von welchem sie dann durch eine Bürste nach ihrer Schwere sortirt entfernt werden.

Zur Wiedergewinnung von Farbstoffen aus den Abwässern der Chromopapier-, Buntpapier-, Tapetenfabrikation u. dgl. werden nach C. H. Voigt (D. R. P. Nr. 125 991) den Abwässern Fällungsmittel, z. B. Thonerdesalze, Aluminate, Aldehyde, Alkohole o. dgl.

zugesetzt, wodurch die die Farbstoffe in Suspension haltenden Bindemittel niedergeschlagen werden.

Kläranlage für Fäcalien und Abwässer von F. W. Dittler (D. R. P. Nr. 136 164) besteht aus einem luftdicht verschlossenen Gefäss, welches durch abwechselnd vom Boden aufragende und von der Decke herabhängende Wände in mehrere Abtheilungen getheilt ist. Die zweite vom Boden aufsteigende Wand überragt die erste der Einlaufstelle zunächst befindliche Wand bedeutend, zum Zweck, ein Uebersteigen der noch unzersetzten Flüssigkeiten bei unvorhergesehenen Nachschüben und gleichzeitig eine Erschütterung der schon abgeschiedenen Sink- und Schwebestoffe zu verhüten.

Der Klärapparat von M. Schröder (D. R. P. Nr. 127 204), mittels dessen eine vollkommene Klärung von Flüssigkeiten erreicht werden soll, besteht aus in einem cylindrischen Behälter befindlichen, in Staffeln angeordneten kegelförmigen, gleich langen Scheidewänden, deren Durchmesser sich von unten nach oben vergrössert, aus einem zwischen den Scheidewänden befindlichen, nach unten sich verjüngenden Wassereintrittsrohr mit kegelförmiger Erweiterung und ferner aus einem im oberen Theil des Behälters angeordneten Abschlussboden mit aufgesetzten cylindrischen Scheidewänden (Fig. 156).

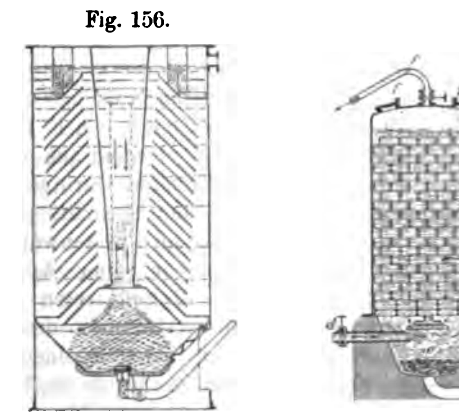
Zur Reinigung von Abwässern will sie O. Freysolt (D. R. P. Nr. 126 976) zerstäuben und verdunsten (?). — Centrifugalklärapparat von G. Sagasser (D. R. P. Nr. 127 095).

Abwasserreinigung. O. Kröhnke (D. R. P. Nr. 126 946) will den Fäulnissprocess der Abwässer künstlich beschleunigen durch

Fig. 156.



Fig. 157.



einen Apparat, der eine möglichst hohe Entlüftung und Entgasung des Faulraumes sichert und daneben ein möglichst grosses Arbeitsfeld für die denitrificirenden Bakterien bietet. Hierzu dient ein luftdicht geschlossener Behälter *a* (Fig. 157), in welchem ein poröser, feststehender Absorptionskörper *b* eingebaut ist, während oben im Behälter eine ge-

eignete Entlüftungs- und Entgasungsvorrichtung angeschlossen wird, um den Behälter vor jedesmaligem Eintritt des Wassers zu entlüften und von der späteren Füllung des Abwassers während des Fäulnissprocesses die entstehenden Gase abzuziehen. Der Absorptionskörper besteht aus geeignetem unvergänglichen Material, das seiner Natur und Gestalt nach möglichst grosses Attractions- und Absorptionsvermögen besitzt und im Körper so geschichtet liegt, dass eine grosse Anzahl kleiner, unter einander verbundener, von aussen zugänglicher Zwischenräume bleibt, in welche eine bestimmte Menge von Abwasser eindringen kann. Unter dem Absorptionskörper hat der Apparat geeignete verschliessbare Eintrittsöffnungen für das Abwasser *d* mit Schlammfang *e*. Das Abwasser wird unter der Einwirkung des Vacuums im Behälter *a* von unten aufsteigend hoch gezogen, gleichzeitig etwa festgehaltene Luft aus den Poren und Zwischenräumen des Absorptionskörpers unter dem Einflusse der Luftverdünnung verdrängend. Beim Aufstieg des Wassers in und um den Absorptionskörper bleiben hierbei die organischen Substanzen und Lösungen zum grossen Theil an den zahlreichen Umfassungsflächen der Hohlräume des Absorptionskörpers haften und bieten hierdurch dort das bestgeeignetste Angriffsfeld für die Bakterien, welche an den gleichen Flächen Ruhe finden. Zum Entleeren des von den fäulnissfähigen Substanzen durch diesen Process gereinigten Abwassers werden oben im Behälter *a* zunächst Luftklappen *f* und darauf der Schieber *g* unten geöffnet. Die Klappen *f* sind möglichst gross, damit beim Sinken des Abwassers die atmosphärische Luft unbehindert und reichlich nachdringen kann, um auch den Absorptionskörper in seinen Zwischenräumen und Poren zu durchsetzen. Hierdurch findet unter Mithilfe der Luftbakterien die Reinigung oder Regeneration des Absorptionskörpers in bekannter Weise und so weit statt, dass dessen Absorptionskraft für längere Zeit ohne weiteres Zuthun erhalten bleibt.

Biologische Abwässerreinigung empfehlen Dunbar und Thumm[1]). Die Regeneration geschieht durch Ausspülen des Oxydationskörpers, wobei die ursprüngliche Aufnahmefähigkeit durchweg nicht nur wieder hergestellt, sondern sogar erhöht wird. Ein Vergleich zwischen dem Faul- und Oxydationsverfahren spricht entschieden zu Gunsten des letzteren. Auch bei der Reinigung von Fabrikabwässern (Zuckerfabriken, Bierbrauereien, Hefe- und Lederfabriken) liefert das Verfahren günstige Erfolge.

Die bei der Herstellung und dem Betriebe biologischer Abwässerreinigungsanlagen zu beachtenden Gesichtspunkte bespricht K. Thumm (Mitth. d. Prüfungsanst. f. Wasservers. 1902; Sonderabdr.). Versuche ergaben, dass man keines-

1) Dunbar und K. Thumm: Beitrag zum derzeitigen Stande der Abwasserreinigungsfrage, mit besonderer Berücksichtigung der biologischen Reinigungsverfahren. (München, R. Oldenbourg.)

wegs aus dem Fehlen von Salpetersäure in den Abflüssen aus den Oxydationskörpern folgern darf, dass auch keine Nitrate gebildet wurden, und weisen gleichzeitig darauf hin, dass es zur Entscheidung der Frage: Findet während des Leerstehens eines Oxydationskörpers eine Nitrification statt oder nicht, und wie gross ist die während der Lüftungsperiode gebildete Nitratmenge? unerlässlich ist, Ausspülung der Körper mit destillirtem Wasser vorzunehmen. Darnach findet in eingearbeiteten Körpern (eine ausreichende Lüftung vorausgesetzt) stets Nitratbildung statt und liegt es, wenn Nitrate in den Abflüssen nur in geringer Menge beobachtet werden oder auch vollständig fehlen, nur an den während des Vollstehens der Körper sich abspielenden Reductionserscheinungen. Die nach dieser Richtung hin ausgeführten Versuche liessen überhaupt in übereinstimmender Weise erkennen, dass in den seltensten Fällen die gesammte während des Leerstehens gebildete Salpetersäure in den Abflüssen nachgewiesen werden konnte, und dass je nach der Beschaffenheit des zur Füllung der Körper verwendeten Abwassers, ferner je nach der Zeitdauer des Vollstehens eines Oxydationskörpers die gefundenen Salpetersäuremengen in verschiedenem Grade beeinflusst wurden. — Es ist ferner empfehlenswerth, eisenhaltige Stoffe an erster Stelle als Oxydationskörpermaterial für die Zwecke der Füllung in Verwendung zu nehmen, und für die Bewerthung eines Materials (besonders wenn es sich um die vergleichende Prüfung verschiedener Stoffe, z. B. verschiedener Kokssorten handelt) unerlässlich, den Eisengehalt der fraglichen Stoffe festzustellen und bei der Beurtheilung in Berücksichtigung zu ziehen. — Zur Erreichung einer höheren Reinigung könnte unter Umständen ein gewisser Eisenzusatz sich als zweckmässig erweisen. Von ausschlaggebender Bedeutung ist die Frage der Korngrösse des Oxydationskörpermaterials für den zu erzielenden Reinigungsgrad. Eine befriedigende Reinigung der städtischen Abwässer erhielt man mit dem doppelten Verfahren in allen Fällen bei Verwendung einer Korngrösse von 8 bis 25 mm für den primären und 3 bis 8 mm für den secundären Körper. Kam das einfache Verfahren zur Anwendung, so wurde ein befriedigender Erfolg gewöhnlich mit einer Korngrösse von 3 bis 8 mm erzielt. Es dürfte sich empfehlen, dass bei Neu- bez. Versuchsanlagen von biologischen Reinigungseinrichtungen, welche für städtische Abwässer bestimmt sind, Korngrössen Verwendung finden, welche sich den genannten mehr oder weniger anschliessen. Bei Entscheidung der Frage über die zweckmässigste Korngrösse verdienen noch folgende allgemeine Punkte eine Berücksichtigung: Zunächst dürfen die Grenzwerthe der zum Aufbau eines Oxydationskörpers verwendeten Korngrössen nicht zu weit aus einander liegen, d. h. es dürfen in dem Material, welches zur Beschickung eines einzelnen Oxydationskörpers dienen soll, die einzelnen Stücke sich nicht allzusehr in ihrer Grösse von einander unterscheiden. Es würde sonst, wie es bereits in der Praxis beobachtet worden ist, im Laufe des Betriebes durch Einschwemmen der feineren Theile in die Poren der gröberen eine starke Sackung des Oxydationskörpers und

Hand in Hand damit eine bedeutende Abnahme seiner Aufnahmefähigkeit eintreten. Weiterhin empfiehlt es sich, die einzelnen zum Aufbau eines Körpers benutzten Korngrössen nicht schichtenweise nach Art der Sandfilter, sondern mehr oder weniger gleichmässig mit einander gemischt in Verwendung zu nehmen. Erfahrungsgemäss muss nämlich ein Oxydationskörper früher oder später, auch wenn dem Abwasser seine Schwebestoffe durch eine Vorbehandlung noch so weitgehend genommen werden, entschlammt werden. Da diese Regenerirung des Körpers ohne Herausnehmen des Füllmaterials aus seiner ursprünglichen Lage nicht durchführbar ist, wäre die Entschlammung bei einer schichtenweisen Anordnung der einzelnen Korngrössen mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft und, wenn überhaupt, praktisch durchführbar, mit zweifellos recht bedeutenden Kosten verbunden. Zur Verminderung der Herstellungskosten wird man die groben und feinen, u. U. auch die feinsten Oxydationskörper nicht nur aus einerlei Material herstellen, sondern zweckmässig auch die Korngrössen für die einzelnen Körper derartig wählen, dass dieselben sich unmittelbar aneinander anschliessen, dass also für die primären Körper z. B. ein Korn von 25 bis 8, für die secundären ein solches von 8 bis 3 mm gewählt wird. Die Herstellung des Oxydationskörpermaterials stellt sich naturgemäss in diesem Falle weniger kostspielig, als wenn man z. B. für die primären Körper ein Korn von 75 bis 125 mm und für die secundären Körper ein Korn von 13 bis 38 mm in Verwendung nimmt; in dem letzteren Falle nämlich ist für das übrigbleibende Material von 38 bis 75 mm keine Verwendung, bez. ein weiteres Zerkleinern dieses Materials nothwendig [1]).

Ozonisirung von biologisch geklärtem Abwasser. Nach G. Erlwein (Tech. Gemeindebl. 1902, 215) hat die Firma Siemens & Halske eine grössere Reihe Ozonisirungsversuche mit Abwässern gemacht, die nach biologischem Verfahren in zwei hinter einander geschalteten Oxydationsfiltern der Kläranlage in Grunewald geklärt waren. Durch die Einwirkung wurde der Oxydationsgrad von 2 bis 4 g Sauerstoff (nach Kubel in saurem Kaliumpermanganat bestimmt) auf 0,5 bis 1 g, also im Mittel um 25 Proc. reducirt. Der Bakteriengehalt (5000 bis 300 000) wurde beim Durchrieseln durch den Sterilisationsthurm bis auf wenige beseitigt. Die angewandte Ozonluft enthielt 1,9 bis 3 g Ozon in 1 cbm. Die Kosten der Ozonisirung für 1 cbm von biologisch geklärtem Abwasser betragen wegen des unverhältnissmässig hohen Ozonverbrauches, einschliesslich Verzinsung und Abschreibung, durchschnittlich 2 bis 3 Pfg., also wohl erheblich mehr, als man für die Reinigung geklärter Abwasser im Allgemeinen noch aufwenden kann.

---

1) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer und der Flussverunreinigung, 3. Aufl., S. 169 (Berlin 1902).

**Salzgehalt des Elbwassers**[1]. Nach Reinsch (Bericht. Unters. Altona 1902) schwankt der Chlorgehalt des Altonaer Leitungswassers i. J. 1901 zwischen 53 und 333 mg im Liter. Drei weitere Analysen ergaben (mg im Liter):

| Datum der Probenahme | Gesammt-Rückstand (bei 100° getr.) | Glühverlust | Chlor | Kieselsäure | Schwefelsäure | Salpetersäure | Salpetrige Säure | Ammoniak | Calciumoxyd | Magnesiumoxyd | Verbrauch an $KMnO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 22. Oct. 1900 | 750 | 96 | 290 | 5 | 67 | Spuren | 0 | 0 | 88 | 31 | 19,9 |
| 7. Mai 1901 | 360 | 80 | 88 | 5 | 41 | „ | 0 | 0 | 66 | 13 | 19,0 |
| 13. Sept. 1901 | 780 | 120 | 292 | 2 | 66 | „ | 0 | 0 | 90 | 27 | 18,9 |

**Die Abwässer der Kaliindustrie** mit besonderer Berücksichtigung ihrer Schädigungen der industriellen Verhältnisse des Innerstethales bespricht J. Wolfmann (Chem. Zft. 1902, 337). Hier sei nur der die Zuckerraffinerie Hildesheim betreffende Theil angeführt. Voraussetzung ist bei Zahlenangaben, eine Vermehrung des Chlorgehaltes um 40 Th. auf 100000 Th. Wasser und die Verarbeitungsleistung der Fabrik von 1500 hk Melasse. Die gesammte auf der Löschbatterie-Hydratisirung des Strontiumoxyds und zur Bereitung der 12 Proc. Bisaccharatwaschlaugen nothwendige Wassermenge beläuft sich auf etwa 500 cbm, wovon übergehen in die braune Lauge 360 cbm und theilnehmen an der Bildung des Saccharates 140 cbm. Vermehrt man die Menge der Chloride der nach dem Schlempebetrieb übergehenden Wässer um 66 Th. Chlornatrium oder 53 Th. Chlormagnesium (= Vermehrung um 40 Th. Chlor), so vergrössert man das Quantum der schliesslich erhaltenen Schlempekohle um 2,4 hk Chlornatrium. Statt einer Tagesproduction von 130 hk würde man erhalten 132,4 hk (oder Aequivalent $MgCl_2$) Schlempekohle. Die bestehende Bewerthung der Schlempekohle nimmt nun alles Chlor als an Kali gebunden an, jedes Plus an Chlor, selbst wenn es entschieden an Kali gebunden ist, wird daher eine Procentverringerung des kohlensauren Kalis in der Schlempekohle bringen. Die Handelswerthbestimmung der Schlempekohle würde mithin einen um etwa 2,8 Proc. niedrigeren Betrag an Kaliumcarbonat ergeben. In Geld ausgedrückt würde gegenüber stehen ein Tageserlös von

$$\text{früher } \frac{130 \times 60 \text{ (Proc. } K_2CO_3) \times 28 \text{ (Einh. Preis f. 100 Proc. } K_2CO_3}{100} = 2184 \text{ Mk.}$$

$$\text{jetzt } \frac{132{,}4 \times 57{,}2 \times 28}{100} = 2120 \text{ Mk.}$$

mithin Verlust 50 Mk. pro Tag.

1) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, 3. Aufl., S. 287.

Hierbei kann aber auch betont werden, dass jede Erzielung einer höheren Ausbeute an Schlempekohle verbunden ist mit einer grösseren Menge, beziehungsweise mit grösserer Verdünnung der braunen Laugen, was bei den grossen Quanten, welche da in Betracht kommen, eine wesentliche Rolle in der Dampfökonomie spielt. — Die Ueberdeckung des Bistrontiumsaccharates durch gekühltes Absüsswasser oder Condensationswasser ist aus betriebstechnischen Gründen unmöglich, es ist daher unbedingt nothwendig, an dieser Stelle gewöhnliches, also verunreinigtes Wasser zu nehmen, das hierzu erforderliche Wasserquantum beträgt etwa 140 cbm. Es gehen mithin in den Originalsaft über 280 cbm Wasser von genannter Beschaffenheit, welche eine nicht zu beseitigende Vermehrung des Salzgehaltes von 186 k hervorrufen, oder da man mit Sicherheit annehmen kann, dass 1 Th. Salz 2 Th. Zucker in Melasse verwandelt, minimal einen Betriebsverlust von 370 k Zucker à 28 Pfg. = rund 104 Mk. bedeuten. — Während man es durch grössere Gründlichkeit des Auslaugens an der sog. Nutschstation in der Hand hat, den Salzgehalt weitmöglichst aus dem Saccharat zu entfernen, stellt der durch das Betriebswasser in die Säfte übergehende Salzgehalt eine nicht zu entfernende Grösse vor, beziehungsweise könnte bei der Fortentwickelung der Entzuckerungsindustrie es auch möglich sein, dass er der einzige Verursacher der Melassebildung bleibt. — Eine fernere Gefahr für die Zuckerproduction liegt in der Hygroskopicität der fertigen weissen Waare, diesbezügliche Versuche haben ergeben, dass mit fraglichem Wasser hergestellte Producte nach kurzer Zeit grau und sehr invertzuckerhaltig wurden (bis zu 1,4 Proc.). Hier liegt geradezu eine der grössten Gefahren für die Raffinerie Hildesheim. — Der auf den Filterpressen zurückbleibende Schlamm, welcher etwa 40 Proc. der Melassemenge beträgt, enthält an 50 Proc. Wasser. Wenn man zum Absüssen der Filter nicht Condenswasser nimmt, so verbleiben mit schlechten Abwässern und mit auf dem Strontiumcarbonat etwa abgeschiedenem Magnesiumhydroxyd in dem zum Brennen kommenden Schlamm mehr Schlackenbildner zurück. Der entstehende Verlust könnte 1 bis 2 hk Strontiumcarbonat betragen. — Bei der Auslaugerei und Salzhausraum zur Hydratisirung des im Glühofen gebildeten Strontiumoxyds wurde mit grossen, sowie mit den der in ungefährer Menge den Abwässerverhältnissen entsprechenden Zusätzen von Chlormagnesium, beziehungsweise Chlornatrium gearbeitet und dabei festgestellt, dass die Umsetzung sowohl von Strontiumoxyd und Strontianhydrat, wie von Bistrontiumsaccharat mit Chlormagnesium vollständig quantitativ verläuft, oder mit anderen Worten, dass die im Abwasser vorhandene Menge Chlormagnesium als Chlorstrontium in Laugen und Säften wieder erscheint. Auch durch die Einwirkung von Natriumchlorid findet eine allerdings nur geringe Umsetzung des Strontiumoxyds in Chlorid statt. — Für den Löschbatteriebetrieb kommt ein Plus von 2,6 hk Chlormagnesium aus den Betriebswässern in Betracht, diese setzen um 7 hk Strontianhydrat. Das Strontiumchlorid ist völlig werthlos, den Betrieb

störend und repräsentirt daher einen Verlust von etwa 100 Mark des Tages. Ferner wirkt die Bildung des Magnesiumhydroxyds, beziehungsweise Carbonats durch den ausserordentlich schleimigen Charakter dieser Substanzen filtrationserschwerend, und kann man damit auch die Verschlickung des Ackerbodens durch chlormagnesiumhaltige Wässer erklären. Jede Erschwerung der Filtrationsfähigkeit des Bistrontiumsaccharats wirkt auf die Leistungsfähigkeit der Fabrik, auf die Strontianverluste, Dampfökonomie u. s. w. ausserordentlich ein; in ihrer Totalität sind dies bedeutende Verluste.

Ueber das Verhalten des Chlormagnesiums in Flusswasser macht H. Erdmann (Z. angew. 1902, 449) Bemerkungen. Darnach soll Gyps durch Algen reducirt werden, das Schwefelcalcium sich mit Chlormagnesium umsetzen:

$$MgCl_2 + CaS + H_2O = Mg(OH)_2 + CaCl_2 + H_2S.$$

Ferner soll Flussschlamm Magnesia fällen. Pfeiffer (das. S. 845) findet, dass diese Selbstreinigung nicht allgemein ist.

Mineralwasser. Vorrichtung zum Sättigen von Wasser mit Kohlensäure von G. Friess (D. R. P. Nr. 124 372).

Abfüllen von Mineralwässern. Nach C. Meyer (D. R. P. Nr. 134 945) theilt sich die Druckleitung der Pumpe in eine die Mineralwässer zur Flasche führende Leitung und in eine solche, die das überschüssige, nicht zur Abfüllung gelangende Mineralwasser ableitet, wobei die Ableitung unter entsprechendem Druck gehalten wird.

Künstliches und natürliches Mineralwasser. Nach M. Roloff (Z. angew. 1902, 964) ist es nicht nothwendig, von einem Quellwasser, dessen chemische Zusammensetzung bekannt ist, durch besondere Messungen auch die physikalischen Eigenschaften, wie Gefrierpunkt und elektrische Leitfähigkeit festzustellen, da diese aus der chemischen Analyse ohne Weiteres mit genügender Sicherheit berechnet werden können. Es ist aber die Meinung verbreitet, dass ein natürliches Quellwasser sich von einem nach derselben Analyse identisch hergestellten Kunstproducte dennoch wesentlich durch seine physikalischen Eigenschaften unterscheide — selbstverständlich immer zu seinem Vortheil in Hinsicht auf die therapeutische Verwendung. A. Winckler, kgl. Brunnenarzt in Bad Nenndorf, vertritt[1]) z. B. die Ansicht: „dass die in den Heilquellen vorhandenen Substanzen nicht, wie man bisher angenommen hat, als gelöste Salze, sondern als deren elektrisch dissociirte Elemente, als Ionen, darin vorhanden seien, mithin in anderem Lichte erscheinen würden, als die in elektrischer Beziehung ganz indifferenten Molecüle simpler Salzgemische. Das „quid divinum“, das nach der Meinung der alten Brunnenärzte in den Heilquellen lebt, es ist vielleicht die Summe dieser elektrischen Kräfte, die darin thätig sind. Was kümmert sich aber der Chemiker um die räthselhaften physikalischen

1) „Zur Beschränkung der Mineralwasserfabrikation“. Nürnberg 1892, Verlag d. Balneolog. Zeitung.

Eigenschaften der Mineralwässer"[1])! H. Köppe (Arch. Balneother. 1, Hft. 5) bezeichnet ferner die physikalische Untersuchung als eine „nothwendige Ergänzung der chemischen Analyse" und behauptet (Therap. Monatsh. 1901, 110) sogar, dass durch sie „Mengen, für welche die chemische Wage nicht ausreicht", nachweisbar sind. Köppe behauptet sogar, in dem Liebensteiner Wasser seien noch Stoffe vorhanden, welche durch die chemische Analyse nicht mit bestimmt wurden. Dass diese geheimnissvollen Stoffe, die der Mineralwasserfabrikant natürlich nicht hineinbringen kann, therapeutisch gerade ausgesucht wirksam sind, ist jedem Brunneninteressenten von vornherein selbstverständlich, und die physikalische Untersuchung scheint aus noch einem Grunde mehr der Balneologie und dem Concurrenzkampf gegen die künstlichen Mineralwässer „neue Wege" weisen zu können. — Roloff zeigt dagegen, dass keinerlei Grund vorhanden ist, in dem Liebensteiner Wasser Stoffe anzunehmen, welche die chemische Analyse nicht bestimmen könnte. Die Methode, eine Analysendifferenz einfach durch die Annahme unbekannter Stoffe zu erklären, muss als unwissenschaftlich bezeichnet werden. Die Existenz neuer Substanzen pflegt jeder chemisch genügend geschulte Forscher erst dann gelten zu lassen, wenn die Stoffe durch neue Eigenschaften charakterisirt sind. — In entsprechender Weise wird gezeigt, dass auch die physikalische Analyse des Selterssprudels von Köppe unwissenschaftlich und unrichtig ist, desgleichen die Analyse des Oberbrunnens in Salzbrunn von H. Kionka und die physikalisch-chemische Untersuchung des Rhenser Sprudels von E. Hintz und Grünhut (Z. angew. 1902, 643). — Die Gefahren, welche die Einführung der physikalischen Analyse hier mit sich gebracht hat, sind sehr gross. Erstens werden Leuten, die nicht selbst die Ergebnisse sachgemäss beurtheilen können, falsche Ideen von räthselhaften Sub-

1) Einigen Brunnenverwaltungen kommen derartige Behauptungen als wirksame Reclame natürlich wie gerufen, und in ihren Prospecten schreiben sie denn auch getreulich die Aeusserungen des A. Winckler ab, indem sie Jedem, der die Existenz von Ionen auch in den künstlichen Mineralwässern anzunehmen sich erdreistet, eine „Irreführung des Publicums" energisch vorwerfen. Von diesem Gesichtspunkte aus macht es dann auf das Laienpublicum natürlich einen sehr bestechenden Eindruck, wenn für die „divinen" Eigenschaften der Gefrierpunktserniedrigung und der elektrischen Leitfähigkeit der Heilquelle — die der böse Concurrent, der Mineralwasserfabrikant, trotz aller sorgfältigen Brunnenanalysen angeblich nicht nachmachen kann — auch sehr gelehrt aussehende „physikalisch-chemische" Analysen mit zahlenmässigen Belegen beigebracht werden. — Roloff ist übrigens der Ansicht, dass bei dem heutigen Stande der chemischen Analyse und besonders der therapeutischen Erfahrung eine Heilquelle nicht ohne Weiteres durch ein nach derselben Analyse hergestelltes Kunstproduct ersetzt werden kann. Er hält es jedoch für nicht ausgeschlossen und für ein erstrebenswerthes Ziel, dass die Medicin ebenso wie bei den zahllosen neuen Heilmitteln auch die therapeutische Wirksamkeit der einzelnen Salze oder Ionen und der Salzgemische feststellt. Dann würden manche Heilquellen zu ersetzen sein nicht durch geistlose Imitationen, sondern durch einfache Salzlösungen, die nur die wirksamen Stoffe und nicht den überflüssigen oder gar schädlichen Ballast enthalten.

stanzen, spiritistisch-chemisch geheimnissvollen Reactionen und Kräften in den Kopf gesetzt, und es wird das in manchen Kreisen heute leider bestehende Bestreben gestärkt, sich durch Operiren mit unverstandenen physikalisch-chemischen Bezeichnungen ein hochwissenschaftliches und von den Laien angestauntes Löwenfell umzuhängen. Zweitens ist die physikalische Chemie auf dem besten Wege, zur „Schutzheiligen der Mineralquellen-Reclame" zu werden, indem ihre Resultate in entstellter oder gerade ins Gegentheil verkehrter Form von Brunnenverwaltungen dem Laienpublicum vorgeführt werden, um à tout prix eine Ueberlegenheit der natürlichen Quellen über die künstlichen Mineralwässer zu erweisen.

IV. Gruppe.

# Glas, Thon, Cement, Kalk.

## Glas.

Glassatz für gewöhnliche Glassorten, insbesondere Flaschenglas. Zur Nutzbarmachung der Braunkohlen- oder Torfasche soll dieselbe nach F. H. Becker (D. R. P. Nr. 126 728) dem Glassatz für gewöhnliche Glassorten in Mengenverhältnissen zugesetzt werden, die durch den Gehalt der Asche an Calcium-, Eisen-, Mangan- und Thonerde-Verbindungen bestimmt sind.

Zur Herstellung einer zur Glasfabrikation geeigneten Schlacke in Hochöfen soll nach Thwaite und L. Gardner (D. R. P. Nr. 131 739) der Hochofen auch dann im Betriebe bleiben, wenn aus irgend einem Grunde die Eisenerzeugung unterbleibt. Zu dem Zwecke wird der Ofen neben Brennstoff mit solchen Stoffen und in solchen Mischungsverhältnissen beschickt, dass die fallende Schlacke zur Cement- und Glaserzeugung geeignet ist. Am zweckmässigsten wird der als Brennstoff dienende Koks mit den übrigen Stoffen fein vermahlen in den Ofen gebracht, um ein Ausscheiden des Graphits zu verhindern. Die Gebläseluft wird mit Rücksicht auf Brennstoffersparniss mässig vorgewärmt.

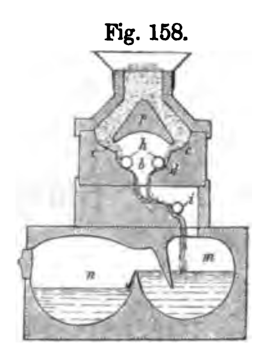
Glasofen mit darüber liegendem Dampfkessel nach Rheinische Glashütten-Actien-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 129 008). Zur Ausnutzung der einem Glasofen entströmenden Wärme ist über der Ofenkappe in bekannter Weise ein Dampfkessel angebracht. Um das Durchbrennen der Ofenkappe zu verhindern, ist über derselben eine zweite Kappe angebracht, und der zwischen beiden Kappen befindliche Raum ist mit nach aussen führenden Kanälen versehen, so dass Luft in ihm umlaufen kann. Auf diese Weise wird die untere Kappe gekühlt, während die heissen Gase aus dem Ofen durch besondere Kanäle unmittelbar über die obere Kappe geleitet werden und den Dampfkessel beheizen.

Erzeugung von Glas durch elektrische Schmelzung. Nach Becker & Cp. (D. R. P. Nr. 131 291) verläuft das Verfahren in

der Weise, dass man die Rohstoffe des Glassatzes im zerkleinerten Zustande mit stromleitenden Materialien, z. B. Kohle, innig vermischt und die Mischung als Widerstand in einen elektrischen Stromkreis einschaltet.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 134 935 ist die von Lichtbögen bei *h* (Fig. 158) bestrichene Schmelzsohle des tiegelförmigen Schmelzraumes *b* an zwei einander gegenüber liegenden Seiten *c* treppenförmig ausgebildet und von einem Reflector *p* überdeckt. Bei *i* findet Nachschmelzung, bei *m* Läuterung, bei *n* Aufsammlung des fertigen Glases statt.

Fig. 158.



In Plettenberg a. d. Lenne ist eine Versuchsanlage errichtet. Dieselbe verfügt über 2000 elektrische Pferdekräfte, von welchen 1500 durch Wasserkraft, 500 durch Dampf erzeugt werden. Gearbeitet wird mit Wechselstrom. Es wurde hier der Hauptwerth auf die Erzielung eines rein weissen Glases gelegt. Zur Verwendung kommen sowohl die Becker'schen Lichtbogenöfen, wie die Völker'schen verbundenen Lichtbogen- und Widerstandsöfen. Die Versuche mit dem einfachen Widerstandsverfahren sind noch nicht abgeschlossen. Das ökonomische Resultat war bei Beginn der Versuche wenig erfreulich, da zur Hervorbringung von 1 k fertigen Handelsglases etwa 4 Pf.-Stunden erforderlich waren. Dieser Satz hat sich jedoch jetzt bis auf $1^1/_4$ Pf.-Stunden ermässigt. In der Glasfabrikation alten Stiles verbraucht ein „Boëtiusofen“ 2 bis $3^1/_2$ k Kohle für 1 k Glas. Der Kohleverbrauch eines Generator-Siemensofens muss ebenfalls zu 1,5 k angenommen werden.

Zum Ausschöpfen flüssiger Glasmasse unterhalb der Oberfläche derselben ist nach J. Garrison (D. R. P. Nr. 134 798) das Schöpfgefäss *a* (Fig. 159) mit einem mit einer Bohrung ausgestatteten seitlichen Ansatz *c* versehen, welcher das Ausschöpfen der Glasmasse unter Ausschluss aller Verunreinigungen ermöglicht.

Vorrichtung zum Läutern und Reinigen von auf elektrischem Wege geschmolzenen Glase. Nach J. Lühne

Fig. 159.

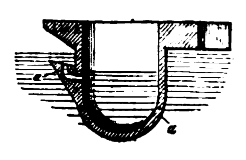
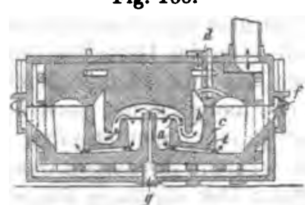


Fig. 160.



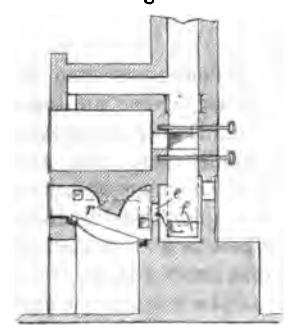
(D. R. P. Nr. 127 931) geschieht die Reinigung durch in den Schmelzraum eingebaute Ringwände *a*, *b*, *c* (Fig. 160), welche in concentrischer

Anordnung abwechselnd von der Ofendecke bis unter die Oberfläche und vom Wannenboden bis fast an die Oberfläche des geschmolzenen Glases reichen. Eine oder mehrere von oben eintauchende Ringwände können in senkrechter Richtung bewegbar angeordnet sein, zum Zweck, den Durchfluss der Schmelze regeln zu können. Das Glas tritt bei *d* ein, unter *b* hinweg, über *a* nach dem Innern, durch den Kanal *e* nach aussen und wird durch *f* zwecks Verarbeitung entnommen. *g* ist eine Zuführung für Heizgase.

Gläserverschmelzmaschine von W. Katz (D. R. P. Nr. 128 666). — Verschmelz- und Aufwärmofen (D. R. P. Nr. 127 227). — Zuschmelzen von Glasröhren nach P. Bornkessel (D. R. P. Nr. 133 601).

Glasverschmelzofen von R. Zeiller (D. R. P. Nr. 125 596). Die in der Feuerung *r* (Fig. 161) erzeugte Stichflamme tritt durch die Rückwand des Verschmelzraumes bei *e* in letzteren ein. Die Verbrennungsgase werden unten seitlich bei *f* abgeführt, zum Zwecke, die Flamme so zu führen, dass sie das in den Schmelzraum hineingehaltene Werkstück möglichst umspült.

Fig. 161.



Brenneranordnung für Gläserverschmelzmaschinen, bei welchen die sich drehenden Gläser durch eine Muffel einer Stichflamme entgegenbewegt werden von J. Rolke (D. R. P. Nr. 134 799).

Verfahren zum Pressen von Belagplatten u. dgl. Glasgegenständen mit unebenen Befestigungsflächen. Nach E. Geille (D. R. P. Nr. 134 797) wird im unmittelbaren Anschluss an das Pressen der Platte Glasbruch in die noch weiche Rückseite der Platte eingepresst.

Herstellung von Metalleinlagen in Glas, Stein u. dgl. Nach F. Eppler (D. R. P. Nr. 130 311) wird das herzustellende Muster durch das Sandstrahlgebläse eingegraben, und die Vertiefungen werden auf galvanischem Wege mit Metall ausgefüllt.

Glaspress- und Blasemaschinen von J. Mac Intire (D. R. P. Nr. 129 211 u. 129 336). — Maschinelle Herstellung von Hohlgläsern von H. Severin (D. R. P. Nr. 125 336 u. 127 298).

Form zur Herstellung von Glasgegenständen. Nach A. Bocuze (D. R. P. Nr. 132 711) bestehen diejenigen Oberflächen der Form, welche dazu bestimmt sind, mit dem heissen bez. geschmolzenen Glase in Berührung zu treten, ganz oder theilweise aus Nickel.

Zur Herstellung von Glasformen wird nach O. Hirsch (D. R. P. Nr. 126 111) Holzkohlenpulver, vorzugsweise durch Pulvern von Holzkohlenabfällen gewonnen, gesiebt und mit einem Bindemittel,

z. B. Theer, und einem Füllstoff, z. B. Kaolin, versetzt. Die plastische Masse wird in Blöcke gepresst. Die Blöcke werden im Muffelofen geglüht und aus denselben wie aus Holz die Formen herausgearbeitet.

Herstellung von Glasformen aus einer aus Holzkohlenpulver und einem Bindemittel bestehenden plastischen Masse. Eine aus Holzkohlenpulver und einem Bindemittel bestehende plastische Masse wird nach R. Robert (D. R. P. Nr. 132 715) zu Blöcken gepresst, welche darauf im Muffelofen ausgeglüht werden. Aus den Blöcken werden die Glasformen herausgearbeitet.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 135 421) sind bei Herstellung grösserer Formen mehrere der gepressten und geglühten Blöcke zu einem grösseren Blocke zusammengesetzt und aus diesem die Formen herausgearbeitet.

Ringofen mit beweglicher Sohle zum Erhitzen und Kühlen, vorzugsweise zwecks Herstellung von Gegenständen aus entglastem Glase nach Société pour l'Exploitation des Brevets (D. R. P. Nr. 128 704).

Verfahren zur Herstellung von Glashohlkörpern P. Th. Sievert (D. R. P. Nr. 128 251) besteht in dem Ausbreiten geschmolzenen Glases zu einer Schicht, Aufbringen dieser Schicht auf einen Rahmen, der die Ränder der Glasschicht festhält, und Durchsinkenlassen der Schicht innerhalb des Rahmens zu einem Hohlkörper. Die Ausdehnung der Glasschicht erfolgt durch das eigne Gewicht derselben. Das Durchsinken der Glasschicht wird durch eine untergestellte Hohlkörperform begrenzt, welche dem Hohlkörper die gewünschte Gestalt ertheilt. Das Anlegen des durch Durchsinken hergestellten Hohlkörpers kann durch einen auf die Mündung aufgelegten Deckel, durch welchen ein elastisches Druckmittel (Pressluft u. s. w.) in den Hohlraum eingeführt wird, unterstützt.

Verfahren und Presse zur Herstellung gepresster Linsen u. dgl. aus flüssiger Glasmasse von A. Rückl (D. R. P. Nr. 134 342).

Zur Herstellung von Kelchgläsern mit hohlem, gegen den Kelch geschlossenem Fuss durch Blasen wird nach M. Erler und H. Schmidt (D. R. P. Nr. 124 706) das Glas zunächst in einer Form so geblasen, dass der Hohlraum des Kelches und der des Fusses zusammenhängen. Unter Drehung des Glases an der Pfeife werden darauf in der Formwandung in Höhe des Fussansatzes gelagerte Stempel wagrecht gegen den Fussansatz vorgeschoben. Dabei schliesst sich der Hohlraum des Glases an dieser Stelle, so dass der Kelch vom Hohlraum des Fusses abgeschlossen wird.

Vorrichtung zum Mustern von Tafelglaswalzen von C. Breuer (D. R. P. Nr. 130 304 u. 134 763).

Ofen zum Anwärmen und ununterbrochenen Kühlen von Glasgegenständen von Actien-Gesellschaft für Glasindustrie vorm. Friedr. Siemens (D. R. P. Nr. 133 342).

Herstellung marmorirten Glases. Wird nach F. Welz (D. R. P. Nr. 125 889) ein mit Silber oder Silberverbindungen gefärbtes Glas an der Pfeife mit reducirend wirkenden Metallen, Metallverbindungen oder solche enthaltenden Gläsern ganz oder stellenweise bestreut, mit einem durchsichtigen Ueberfang versehen und darauf fertig geblasen, so schmelzen die reducirenden Stoffe durch die Hitze des Ueberfangs in die Unterlage ein und reduciren deren Silberverbindungen, so dass eine wolkige oder marmorartige Färbung entsteht.

Herstellung mittels Calciumphosphats theilweise oder ganz getrübter Gläser. Nach H. E. Knöspel (D. R. P. Nr. 133 943) wird bei der Herstellung mittels Calciumphosphats theilweise oder ganz getrübter Gläser das kohlensaure Kali (Potasche) des Glassatzes durch Baryt oder seine chemischen Verbindungen ersetzt.

Zum Rothfärben von Glas mittels Kohlenstoffes wird nach N. Meurer (D. R. P. Nr. 133 502) dem Glasgemenge Kohlenstoff in Form von Russ zugesetzt. Zur Vermeidung des Stäubens wird der Russ, vorzugsweise unter Zusatz eines Bindemittels (Zuckersaft u. s. w.), gepresst, die gepresste Masse zu einem nicht stäubenden Pulver zerkleinert und dieses dem Glasgemenge zugesetzt. Der Russ kann auch mit geschmolzenen oder in Wasser aufgelösten Alkalisalzen getränkt oder angefeuchtet und nach dem Trocknen dem Glasgemenge zugesetzt werden.

Herstellung von deckenden, metallglänzenden Ueberzügen auf Glas, keramischen Gegenständen, Emaillen. Während nach R. Zsigmondy (D. R. P. Nr. 133 729) bei Glanzgold 10 bis 12 Proc. metallisches Gold erforderlich sind, um nach dem Einbrennen eine gut deckende Metallschicht auf Porzellan u. dgl. zu erhalten, genügt ein Gehalt von 1,5 bis 3 Proc. an metallischem Silber einer mit Wismuthresinatlösung versetzten und mit annähernd gleicher Schichtendicke aufgestrichenen Silberresinatlösung, um beim Einbrennen nach folgendem Verfahren vollständig deckende Metallschichten von Silber- bis Platinglanz zu hinterlassen. Es ist dadurch die Möglichkeit gegeben, Glanzmetallpräparate zu gewinnen, welche im Vergleich zu den gebräuchlichen durch geringen Gehalt an theuren Edelmetallen (Gold, Platin u. s. w.) sich auszeichnen. Das Gelingen hängt davon ab, dass man das Einbrennen bei einer Temperatur von 340 bis 480° vornimmt. Mischt man reine Gold- und Silberschwefelharzlösungen in ätherischen Oelen, so zeigt sich ein Ueberwiegen des Silberglanzes. Brennt man aber Lösungen von Gold-, Silber- und Wismuthschwefelharzlösungen bei niedrigen Temperaturen ein, so ergibt sich wiederum die Möglichkeit, mit gegen das übliche Einbrennen erheblich geringeren Gehalten der verwendeten Edelmetalllösungen, gleich starkes Aufstreichen vorausgesetzt, noch gut deckende Glanzmetallüberzüge zu erhalten. Ferner zeigt sich, dass unter diesen Umständen und bei Einhaltung gewisser Mischungsverhältnisse das Gold die Farbe des erzielten Silber-Goldüberzuges viel stärker

gelb tönt, als bei den bekannten bei Rothglut einzubrennenden Präparaten.

Herstellung geflammter Emailgegenstände. Nach J. Rapoport (D. R. P. Nr. 132 647) wird das Emailpulver an einer Stelle des Gegenstandes im Ueberschusse aufgetragen, das heisst so, dass die verschiedenen Farbenpulver häufchenweise neben einander, über einander, in einander oder durch einander aufgetragen werden und eine Schicht bilden, welche mehr Emailpulver enthält, als zur Bedeckung der entsprechenden Stelle nöthig ist, so dass sie zum Bedecken des ganzen Gegenstandes ausreicht. Der so behandelte Gegenstand wird nun in den Ofen gebracht, und zwar derart, dass die mit dem Farbenpulver bedeckte Stelle des Gegenstandes den höchsten Punkt einnimmt. Das schmelzende Email rinnt an der Oberfläche des Gegenstandes herab, die verschiedenfarbigen Pulver bilden Farbenstreifen, die sich kreuzen, gegenseitig bedecken, sich mit einander vermischen oder theilweise scharf getrennt neben einander verlaufen, und bilden, wenn die Mengen der verschiedenfarbigen Pulver richtig gewählt wurden, eine vollkommen gleichmässige, glatte Emailschicht.

Zur Herstellung von Mosaikbildern werden nach G. Wehling (D. R. P. Nr. 133 266) farbige, in Farbe und Umriss den gleichtönigen Flächen des Bildes entsprechende Glasstücke auf einer Mörtel- oder ähnlichen Schicht mit Zwischenräumen verlegt, so dass zwischen den Glasflächen Streifen des Bindemittels in der Bildoberfläche stehen bleiben, welche die einzelnen Felder umrahmen.

Spiegel aus Glas mit Metallüberzug für optische Zwecke. Nach F. Delonole (D. R. P. Nr. 128 667) sollen grosse Reflectoren für optische, besonders astronomische Zwecke aus entglastem Glase hergestellt werden, einmal weil entglastes Glas für solche Zwecke sich seiner physikalischen Eigenschaften halber vortrefflich eignet und weil die Herstellung in der bekannten Weise, dass man Glaspulver bis nahe zum Schmelzen erhitzt und die teigige Masse presst, die Gewinnung der ausserordentlich grossen Rohstücke (z. B. 15 000 k) erheblich erleichtert gegenüber dem bisher angewendeten Giessen geschmolzenen Glases. Das gepulverte Glas wird wie üblich in einer feuerfesten Form bis zur Entglasung erhitzt, und dann wird mittels hydraulischen Druckes ein Stempel auf die Glasmasse niedergeführt, dessen Unterseite die spiegelnde Fläche formt, während entlang seinen Rändern eine Stange befestigt ist, welche den Umriss des Spiegels aus der Glasmasse herausschneidet.

Verfahren zur Herstellung kleiner gewölbter Spiegel. Nach Tafel-Salin- und Spiegelglasfabriken (D. R. P. Nr. 132 972) wird eine ebene Glastafel auf eine Formplatte, welche eine Vielzahl von der Spiegelwölbung entsprechenden Erhöhungen oder Vertiefungen trägt, gelegt und so weit durch Erhitzen erweicht, dass die Glastafel sich der Formplatte anschmiegt, worauf die Tafel

verspiegelt und die ausgebauchten Theile derselben ausgeschnitten werden.

Verfahren zur Entfernung des Belages von Spiegeln in einer Zeichnung entsprechenden Umrissen von E. Wagner und G. Lorenz (D. R. P. Nr. 133486) dient zur Entfernung des Belages bei solchen Spiegeln, deren Schutzanstrich aus zwei Schichten von verschiedener Löslichkeit besteht. Auf dem äusseren Schutzanstrich wird ein Negativ aus gleich oder ähnlich löslichem Stoff wie die Mittelschicht aufgetragen, darauf die äussere Schicht durch ein nur diese lösendes Mittel an den vom Negativ freigelassenen Stellen entfernt, sodann die blossgelegte Mittelschicht und das Negativ durch ein nur diese lösendes Mittel weggenommen und schliesslich der Metallbelag an den vom Schutzanstrich befreiten Stellen auspolirt.

Entfernung des Metallbelages und des Schutzanstriches von Spiegeln innerhalb von einer Zeichnung entsprechenden Umrissen. Nach Angabe derselben (D. R. P. Nr. 134762) werden die freizulegenden Stellen des Schutzanstriches mit einer schwer trocknenden, durch Erwärmung erweichenden Mischung von Druckerfarbe, Glycerin, Oelen und Bindemitteln bedeckt; darauf wird die ganze Rückseite mit einem rasch trocknenden und hart werdenden Anstrich von anderer Löslichkeit wie die äusserste Schicht des Schutzanstrichs überzogen. Durch Erwärmen wird die obere Schicht zum Erhärten gebracht, die untere dagegen erweicht, wonach durch Reiben mit Tüchern diese erweichte Masse sammt dem auf ihr befindlichen Ueberzug entfernt und schliesslich der an den beseitigten Stellen des harten Anstriches freigelegte Schutzanstrich und Metallbelag auf bekannte Art durch Lösen und Auspoliren entfernt wird.

Reductions- und Oxydationsvorgänge im schmelzenden Glase. G. Rauter (Z. angew. 1902, 7) stellt hierfür verschiedene Formeln auf ohne irgend welche analytische Belege.

Untersuchungen zur Zulkowski'schen Theorie über Glas und hydraulische Bindemittel von A. Glässner (Chem. Ind. 1902, 186) ergaben: 1. Die Titansäure liefert analog der Kieselsäure beim Zusammenschmelzen mit Potasche metatitansaures Kalium ($TiO_2 . K_2O$). — 2. Mit 2 Mol. Calciumcarbonat liefert dieselbe beim Erhitzen im Segerofen ein wenig gesintertes, erdig aussehendes Product ohne hydraulische Eigenschaften, welches viel weniger Wasser bindet, als die Theorie verlangt, und da diese Wassermengen nicht unter einander stimmen, lässt sich nichts Sicheres über die Constitution dieses Productes aussagen. — 3. Die Zirkonsäure verbindet sich analog der Kiesel- und Titansäure mit schmelzendem Alkalicarbonat, doch erfolgt diese Verbindung sehr schwer und äusserst langsam; wobei schliesslich ein Monoalkalimetazirkonat gebildet werden dürfte. — 4. Die Zirkonsäure liefert mit 2 Mol. Calciumcarbonat beim Erhitzen im Heineckeofen eine Verbindung, die keine hydraulischen Eigenschaften zeigt und die beim Hydratisiren die Hälfte des Kalks abspaltet, somit ein basisches

Dicalciummetazirkonat darstellt. — 5. In Uebereinstimmung mit Zulkowski wurde gefunden, dass auch die Thonerde beim Schmelzen mit Potasche nur 1 Mol. Kaliumoxyd aufnimmt. Das so erhaltene Monokaliumaluminat ist in Wasser löslich und wenn diese Lösung mit Kohlensäure behandelt wird, so fällt kein Monohydrat, sondern das Trihydrat der Thonerde heraus. — 6. Das Eisenoxyd verbindet sich beim Schmelzen mit Potasche analog allen obigen Substanzen ebenfalls nur mit 1 Mol. Kaliumoxyd und dieses Ferrit wird durch Wasser sofort in Aetzkali und in ein colloidales Eisenoxydhydrat von unbestimmtem, wechselndem Wassergehalte zersetzt.

---

## Thonwaaren.

Analyse der Thone. A. Sabek (Chem. Ind. 1902, 90) empfiehlt zum Aufschliessen 300 Th. Schwefelsäure und 50 Th. Wasser; die organischen Stoffe müssen oxydirt werden.

Magnesiahaltiger Thon. Nach Mäckler (Thonzg. 1902, 705) üben beim Brennen sowohl der Kalk als auch die Magnesia eine entfärbende Wirkung auf das Eisenoxyd der Ziegelthone aus, wobei dem Kalk diese Eigenschaft in erhöhtem Maasse zukommt. Die kalkhaltigen Thone zeigen eine ausgesprochene Neigung, sich im Brande zu verziehen, was schon bei der Kachelfabrikation, in welcher stark kalkhaltige Materialien zur Verwendung gelangen, sehr bemerkbar ist, da die bei verhältnissmässig geringer Temperatur gebrannten Kacheln, bevor sie glasirt werden, geradegeschliffen werden müssen. Dahingegen ist bei den aus magnesiahaltigen Materialien hergestellten Fabrikaten, in erster Linie bei den „Hourdis", die gerade Form besonders auffallend, und zeichnen sich dieselben durch eine gewisse Härte und Widerstandsfähigkeit aus, so dass der Magnesia eine kittende Wirkung zugeschrieben werden muss, durch welche der Stein einen festen Zusammenhalt bekommt, ohne dass hierbei irgend ein Verziehen der Form eintritt. Noch auffallender macht sich die Wirkung der Magnesia bei den höher gebrannten Steinen geltend, und es bedarf gar keines hohen Magnesiagehaltes. Während die kalkhaltigen Massen schon geschmolzen sind, zeigen die Probesteinchen aus den mit Magnesia versetzten Thonen eine scharfe Form, wenn auch eine erhebliche Schwindung eingetreten ist. Die Kanten sind noch in voller Schärfe vorhanden und lassen sich noch keinerlei Anzeichen irgend welcher Deformation erkennen. Auf der Bruchfläche ist zu sehen, dass die ganze Masse eine dichte glasartige Beschaffenheit angenommen hat und somit ein vorzügliches Klinkermaterial darstellt, da bei Erhaltung der Form ein dichter Scherben erzielt wird. Wesentlich unterscheiden sich aber die magnesiahaltigen Massen von den kalkhaltigen dadurch, dass Sinterungspunkt und Schmelzpunkt weit aus einander liegen, was für die Klinkerfabrikation und die Erzeugung von Waaren mit dichtem Scherben, wie Röhren, Platten, Säuregefässen u. dgl. von Bedeutung ist. Das Aussehen und das Verhalten der hochgebrannten, magnesiahaltigen Masse zeigt eine unverkennbare Aehnlichkeit mit den in Ungarn hergestellten Keramitsteinen, welche sich eines bedeutenden Rufes erfreuen.

Filterpresse für Töpfereizwecke mit einem zur Verschiebung der Filtereinsätze dienenden, auf Schienen laufenden Wagen von Critchlow (D. R. P. Nr. 127 269) ist gekennzeichnet durch an dem Wagen vorgesehene, nach unten in den Bereich der Arme der Einsätze führende Stangen, welche je zwei in verschiedener Richtung schwingbare, an einer entgegengesetzten Drehung jedoch verhinderte Schubklauen tragen, so dass der Wagen nach Umlegung einer der Schubklinken über eine beliebige Anzahl Arme der Einsätze hinweggeführt werden kann, um die entsprechenden Einsätze bei umgekehrter Bewegung des Wagens mitzunehmen.

Das Verblenden von Thonwaaren geschieht nach E. Sack (D. R. P. Nr. 127 704) in der Weise, dass sie in noch feuchtem oder lufttrockenem Zustande zunächst mit einer Bleiglasurmasse, der etwas Thonschlamm und Stärke beigemengt sein kann, überzogen und dann mit trockenem, schönfarbig aus brennendem Thonpulver überstreut werden, worauf das Brennen der Waaren erfolgt.

Mehrfarbig gemusterte, glasirte oder engobirte keramische Erzeugnisse werden nach G. v. d. Borne (D. R. P. Nr. 130 948) in der Weise hergestellt, dass das Muster durch theilweises Entfernen der einzeln gefärbten, auf den ungebrannten oder verschrühten Scherben befindlichen Ueberfangsschichten, die während des Trocknens durch Aufbringen von Klebemitteln, wie Dextrin, Gelatine, Schellacklösung, Kalkseifenlösung, Wasserglas, cementartig erhärtende Oxychloride, Verbindungen der Kieselfluorwasserstoffsäure u. dgl. gehärtet sind, mittels Sandstrahlgebläse gebildet wird.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 131 907) wird auf die gehärtete, aber noch ungebrannte Glasur- oder Engobeschicht oder auf die Scherbenoberfläche an denjenigen Stellen, welche von einem abermaligen Ueberzuge mit Glasur oder Engobe verschont bleiben sollen, Papier geklebt.

Mustern keramischer Gegenstände mittels aufzuspritzender Glasurfarben. Nach A. Handmann (D. R. P. Nr. 128 769) werden keramische Gegenstände oder dergl. mittels aufzuspritzender Glasurfarben in der Weise bemustert, dass die Gegenstände an denjenigen Stellen, welche frei von Glasurfarben bleiben sollen, mit porösen Körpern, z. B. Buchstaben aus porösem Thon, bedeckt werden, welche die auf sie auftreffende Glasurfarbe aufsaugen, so dass nach Wegnahme der porösen Körper die Umrandungen rein bleiben und die ausgesparte Zeichnung eine sehr saubere Wirkung hervorruft.

Die Herstellung nicht ausblühender Thonwaaren durch Ueberziehen der Formlinge vor dem Trocknen und Brennen mit organischen Stoffen geschieht nach A. J. Keeble (D. R. P. Nr. 132411) in der Weise, dass die Formlinge ganz oder theilweise mit Colloid-Lösung überzogen werden, die aus Leim, Eiweiss, Gelatine, Hausenblase o. dgl. bereitet ist.

Zur Verhinderung von Ausblühungen bestimmt man nach Angabe des Chemischen Laboratorims für Thon-

industrie (D. R. P. Nr. 127 869) zunächst die Menge der umsetzungsbedürftigen Salze und berechnet daraus die anzuwendende Menge Aetzbaryt für 1 k gebrannte Steinsubstanz, dieselbe möge g sein; alsdann ermittelt man die Wasseraufnahmefähigkeit (Porosität) des erbrannten Erzeugnisses und berechnet ebenfalls die Wassermenge für 1 k Stein; dieselbe möge G sein. Es wird dann eine Barytlösung hergestellt, welche in G Th. Wasser g Th. Aetzbaryt enthält. Alsdann werden die gebrannten Erzeugnisse in die erhaltene Barytlösung getaucht und hierin eine gewisse Zeit belassen, um sich mit der Barytlösung vollkommen zu sättigen. Statt Aetzbaryt kann man auch die Lösung eines anderen Barytsalzes benutzen unter Zusatz von Alkalihydrat. Soll beispielsweise Chlorbaryum Verwendung finden, so wird dieses nach der Gleichung

$$BaCl_2 + 2\,NaOH = Ba(OH)_2 + 2\,NaCl$$

mit Natron versetzt. Allerdings gelangt dann beim Tauchen ausser Aetzbaryt auch Chlornatrium in den Stein. Der Aetzbaryt wirkt in gebrannten Steinen ebenso, wie die in bekannter Weise zum Ziegelgut gegebenen Barytsalze unter Bildung unlöslicher Verbindungen. Beispielsweise

$$CaSO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + Ca(OH)_2$$

oder

$$CaHVdO_4 + Ba(OH)_2 = BaHVdO_4 + Ca(OH)_2 \text{ u. s. w.}$$

Das gebildete Kalkhydrat wird durch Kohlensäureaufnahme aus der Luft ebenfalls unlöslich.

Unschädlichmachen von Kalk in gebrannten Ziegelwaaren. Nach L. Schmelzer (D. R. P. Nr. 130 291) wird der in gebrannten Ziegelwaaren befindliche Kalk in der Weise unschädlich gemacht, dass man die Ziegel in besonderen Räumen oder schon im Brennofen der Einwirkung von gesättigtem oder überhitztem Dampf aussetzt.

Vorrichtung zum ununterbrochenen Eintauchen von Mergel enthaltenden Mauersteinen in Wasser. Nach P. Zurek (D. R. P. Nr. 130 330) werden die in einem Ziegelwagen fest eingepackten, frisch gebrannten Mauersteine auf eine, über einer Wassergrube angeordnete drehbare Brücke gefahren. Auf letzterer wird der Ziegelwagen befestigt, worauf die Brücke gedreht wird, so dass der ganze Wagen in das Wasser gelangt. Nachdem die Ladung im Wasser abgelöscht ist, erfolgt wiederum ein Wenden der Brücke, der Wagen wird gelöst, abgefahren und an seiner Stelle ein neuer auf der Brücke zum Eintauchen in das Bassin befestigt.

Thoncylinder für galvanische Elemente. L. Thiriot (Sprechs. 1902, 748) empfiehlt hierfür feuerfeste oder Steinzeugthone, welche bei Dunkel- bis Hellrothglut, ohne zu sintern, genügend fest werden; reicht die Porosität nicht aus, so setzt man der Mischung kohlensauren Kalk zu. Hierdurch werden die Massen feinporig, was der Entstehung von grossen Poren in der Masse vorzuziehen ist; eine in der Praxis bewährte Mischung enthielt: 15 Th. Quarzsand, 6 Th. Kreide,

6 Th. plastischen Thon und 6 Th. Kaolin. Häufig wird gefordert, die Ränder der Zellen mit einer Glasur zu versehen. Hierzu eignet sich eine Fritte aus:

| | | |
|---|---|---|
| 120 | Th. | Quarzsand |
| 70 | „ | Borax |
| 50 | „ | Feldspath |
| 60 | „ | Mennige |
| 15 | „ | Kreide |
| 5 | „ | Kaolin |
| 12,5 | „ | kryst. Soda |

von dieser Fritte nimmt man nach dem Feinmahlen zur Glasur:

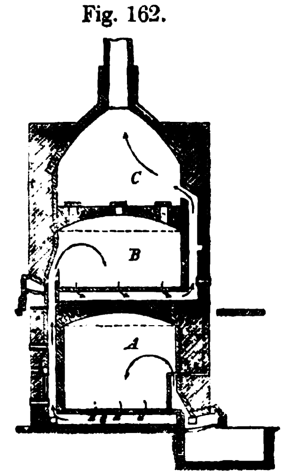
| | | |
|---|---|---|
| 100 | Th. | Fritte |
| 15 | „ | Feldspath |
| 10 | „ | Bleiweiss. |

Porzellanbiscuitmassen müssen nach H. Hegemann (Sprechs. 1902, 313) fein gemahlen werden. Bei sandreichen Massen ist die Gefahr besonders gross, dass sich in Folge ungenügender Mahlung der Scherben nicht dicht genug brennt. Die Massen mit hohem Kaolin- und niedrigem Quarzgehalt haben feinkörniges, marmorähnliches Gefüge, z. B. eine Masse folgender Zusammensetzung: 50 Th. Kaolin, 35 Th. Feldspath, 15 Th. Quarz; eine besonders standhafte Masse hat die Zusammensetzung 46,25 Th. Kaolin, 38,5 Th. Feldspath, 15,25 Th. Quarz.

Metallische Verzierungen werden nach Storr & Stein (D. R. P. Nr. 132 856) auf keramischen Gegenständen u. dgl. in der Weise hergestellt, dass man auf die Gegenstände eine Zeichnung in Metall und Flussmittel nach bekanntem Vervielfältigungsverfahren überträgt, das Metall einbrennt und dann die Gegenstände je nach der Stärke des zu erhaltenden Ueberzuges längere oder kürzere Zeit in ein galvanisches Bad bringt.

Mehrstöckiger Ofen zum Brennen von Porzellan u. dergl. Nach H. Unger (D. R. P. Nr. 125 798) ist die Rauchverzehrungseinrichtung an dem Ofen nach Pat. 100 714 dadurch weiter ausgebildet, dass sie nicht nur am Unterofen *A* (Fig. 162), sondern auch am Oberofen *B* angebracht ist.

Fig. 162.




Kammerofen mit überschlagenden Flammen zum Brennen von Ziegeln von W. P. Groth (D. R. P. Nr. 127 507). — Kammerofen mit Heizwänden von H. Spitta (D. R. P. Nr. 125 431). — Muffelofen mit drehbarem Tisch zum ununterbrochenen Brennen von Thonwaaren von Seuvero & Cp. (D. R. P. Nr. 125 075). — Glasurschmelzofen von Römer (D. R. P. Nr. 125 430).

Kammerringofen. Nach O. Bock (D. R. P. Nr. 117 792) sind unter der Ofensohle jeder Kammer Abzugskanäle und Heizkanäle abwechselnd unmittelbar parallel neben einander angeordnet. Je ein Ueberführungskanal

verbindet die Mitte jedes Abzugskanales mit der Mitte des zugehörigen Heizkanales der nächsten Kammer.

Beschickungsvorrichtung für Brennstoff an Ringöfen u. dgl. Um nach F. W. Weller (D. R. P. Nr. 126 210) eine gleichmässige Vertheilung des Brennstoffes in dem Ofeninnern herbeizuführen, besteht die Beschickungsvorrichtung aus dem Hohlkörper *b* (Fig. 163) und den daran befindlichen nicht unterbrochenen Aufschlageflächen *s*. Der Brennstoff fällt theils senkrecht in das Ofeninnere, theils wird er durch die Aufschlageflächen *s* in seitlicher Richtung breit gestreut.

Der Ringofen von K. W. Schou (D. R. P. Nr. 132 131) ist dadurch gekennzeichnet, dass seitlich im Brennkanal der Kanal *c* (Fig. 164) angeordnet ist. Letzterer steht mit dem Brennkanal *d* sowohl mittels der Oeffnung *i* und durchbrochenen Wand *b* als auch mittels

Fig. 163.

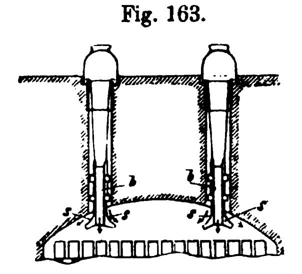
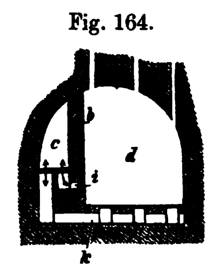


Fig. 164.



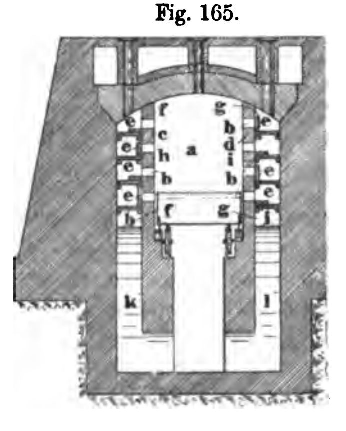

Kanal *k* in regelbarer Verbindung. Der Zweck ist, den Ein- bez. Austritt der Gase von *c* nach *d* oder in umgekehrter Richtung entweder nur durch *i* oder *k*, oder durch beide Arten von Oeffnungen zu ermöglichen. Der Kanal *c* nebst Zubehör kann auch zwischen zwei Bremskanäle eingebaut sein.

Um den Ringofen von Th. Eckhardt (D. R. P. Nr. 124 997) herum läuft ein Hitzüberleitungskanal, der mit allen Kammern mittels je zweier Seitenkanäle in regelbarer Verbindung steht. Von diesen verzweigt sich der eine im vorderen, der andere im hinteren Theile der einzelnen Kammer, so dass eine beliebige Erwärmung der Kammer ermöglicht ist.

Kanalofen. Nach Bourry und J. Rappold (D. R. P. Nr. 135 934) schliesst sich an das auf Förderwagen den Brennkanal *a* (Fig. 165) durchziehende Brenngut auf jeder Seite eine mit Durchlässen *b* versehene Wand *c* bez. *d* an, deren Durchlässe mittels umlegbarer feuerfester Körper *e* geöffnet oder ganz oder theilweise geschlossen werden können. Diese Wände gestatten eine Regelung der Menge der beispielsweise von der Feuerungskammer *f*, in der sich Treppenroste *h* befinden, wagrecht durch das Brenngut nach der Feuerungskammer *g* strömenden Brennluft in Bezug auf die Höhenrichtung des Brennkanales.

S a n d r i n n e f ü r K a n a l b r e n n ö f e n. Nach M ö l l e r & P f e i f f e r (D. R. P. Nr. 126 088) ist zum Zwecke, die Verschlusshöhe des Sandes während des Betriebes je nach Bedarf einstellen zu können, die mit Sand gefüllte Rinne entweder in senkrechter Rinne verstellbar oder mit drehbarem Stehblech oder mit verschiebbarem Aufsatzblech versehen.

Fig. 165.




K a n a l m u f f e l o f e n. Nach A. D a n n e n b e r g (D. R. P. Nr. 121 948) durchziehen die Feuergase von der Feuerung aus den Kanal im Schlangenwege. In Abständen von je einer Muffellänge sind Schieber gegen einander versetzt angeordnet. Nach jedesmaligem Vorwärtsrücken der Muffelreihe umspülen daher die Feuergase die Muffeln in umgekehrter Richtung.

D i e V e r w e n d u n g v o n B r a u n k o h l e i n Z i e g e l b r e n n ö f e n besprechen L ö s e r und E. H o t o p (Thonzg. 1902, 742). Letzterer empfiehlt für Verblender Gasfeuerung, wobei das Generatorgas auf 30 bis 40° abgekühlt wird, um bei nasser Braunkohle den Wasserdampf möglichst zu entfernen [1]).

B l a u d ä m p f e n v o n D a c h z i e g e l n. Nach A. P o h l (Thonzg. 1902, 41) hat beim Dämpfen von Dachziegeln der ausgeschiedene Kohlenstoff zuerst russartige Beschaffenheit; dieser Russ wird dann kohlenartig und zuletzt koksartig, also silberglänzend. Der Silberglanz an den Dachziegeln ist um so eher zu erreichen, je heisser der Ofen vor dem Dämpföleinlass war. Die weniger heissen Theile des Ofeneinsatzes waren z. B. von tiefschwarzer Farbe ohne Glanz oder auch mausgrau. Letztere Färbung tritt auch ein, wenn durch irgend eine Undichtigkeit des Ofens atmosphärische Luft in das Ofeninnere eingetreten war; der Sauerstoff der Luft bewirkt ein theilweises Wegbrennen des fein vertheilten Kohlenstoffes auf den Dachziegeln, deshalb die Missfärbung der letzteren.

R i n g o f e n g a s e sind nach R a m a n n (Thonzg. 1902, 1254) den Pflanzen nur schädlich, wenn sie Fluor enthalten, also fluorhaltige Thone verarbeitet werden. Durch Waschen der Gase mit Wasser werden die Fluorverbindungen leicht beseitigt. Nach W i s l i c e n u s können die Schädigungen durch grossen Wasserdampfgehalt und gleichzeitig vorhandene Schwefelsäure ($SO_2$ wird in den heissen Steinmassen in $SO_3$ übergeführt) verstärkt werden. Die von den Steinen aufgenommene Schwefelsäure muss Reste von Fluoriden zersetzen und das Fluor mit

1) Vgl. F. F i s c h e r: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 312 (Braunschweig 1901).

Kieselsäure als Fluorsilicium vollständig austreiben. Es wird dann als Fluorwasserstoff oder Kieselfluorwasserstoffsäure zur Wirkung gelangen. Diese Säuren des Fluors wurden als die allergefährlichsten Pflanzenfeinde erkannt. Vergleichsweise wurden junge Fichtenpflanzen mit $^1/_{200}$ normalen Mineralsäurelösungen bestäubt. Während ein Schaden durch diese Fluorsäure schon nach 17maliger Bestäubung (an halbseitig betroffenen Pflanzen) erkennbar wurde, haben andere Säuren, selbst die Schwefelsäure, erst nach 200maliger Bestäubung diese Wirkung hervorgerufen.

Mauerausschläge, welche das Mauerwerk zerstörten, bestanden nach Angabe des Laboratoriums für Thonindustrie (Thonzg. 1902, 812) aus krystallisirtem Natriumsulfat.

Basische feuerfeste Steine. Nach Rochmanow wird Kreide zerkleinert und so gesiebt, dass zwei Körnungen erhalten werden, von 1,5 bis 1 mm und 1 bis 0,5 mm. Diese werden zu gleichen Theilen gemischt. Ferner werden 90 Proc. frisch gelöschter Kalk oder gepulverte Kreide mit 10 Proc. möglichst thonerdereichem Thon gemischt. Beide Gemische werden im Verhältniss von 80 : 20 mit so viel Wasser gemischt, dass Steine geformt werden können, und darauf bei hoher Temperatur gebrannt. Erhalten werden sehr feste und hohem Druck widerstehende Steine, die sich in Wasser hydratisiren, ohne zu zerspringen. Bei einer Zusammensetzung des Kalksteines von $CaO$ = 50 Proc., $CO_2$ und $H_2O$ = 49 Proc. und 1 Proc. sonstigen Beimengungen und des Thones von 40 Proc. $Al_2O_3$, 45 Proc. $SiO_2$, 13 Proc. $H_2O$ und 2 Proc. sonstigen Beimengungen würde die Zusammensetzung der Steine etwa folgende sein: $CaO$ = 94,7 Proc., $Al_2O_3$ = 1,6 Proc., $SiO_2$ = 1,8 Proc., sonstige Beimengungen 1,9 Proc. — Hierzu bemerkt M. Glasenapp (Rig. Indzg. 1902, 9), dass nach angegebenen Verhältnissen sich ein Calciumsilicat und -aluminat bildet.

# Cement.

Die Herstellung farbiger Portlandcemente geschieht nach Ch. Ehemann (D. R. P. Nr. 130 127) in der Weise, dass den Rohmehlen für weissen Portlandcement Metalloxyde oder Metallsalze zugemischt werden.

Dunkelfarbiger Cement wird nach S. Wormser (D. R. P. Nr. 122 300) dadurch hergestellt, dass die Cement-Rohmasse vor dem Brennen einen Zusatz von Chlorkalk erhält. Enthält die Rohmasse nur wenig Eisenverbindungen, so werden ihr ausser Chlorkalk geringe Mengen Eisenoxyd zugesetzt.

Zur Herstellung fester, zum Brennen geeigneter Stücke von Cementrohmasse aus Cementschlamm werden nach Möller & Pfeiffer (D. R. P. Nr. 132 179) aus dem Schlamm durch Trocknung gewonnene kleinere Stücke in einer oder mehreren hinter einander angeordneten Trommeltrockenvorrichtungen mit frischem Schlamm in solcher Weise wieder in Berührung gebracht, dass sie sich mit einer Schale von Schlamm umhüllen und dadurch grösser werden; die so gebildeten grösseren Stücke, nachdem sie getrocknet sind, werden in gleicher Weise bis zur Erreichung genügend grosser Stücke weiter behandelt.

Zur Herstellung von Portlandcement durch Brennen eines Gemenges aus Hochofenschlacke und Kalkstein oder Kalkhydrat wird nach S. Zientarski (D. R. P. Nr. 133 251) hochbasische, zu Pulver zerfallene Hochofenschlacke mit pulverförmigem Kalkhydrat oder mit gemahlenem Kalkstein in rotirenden Oefen bekannter Art gebrannt und das Gemenge darauf zu feinem Pulver gemahlen.

Zur Herstellung von Cement wird nach H. Passow (D. R. P. Nr. 128 281 u. 128 282) Hochofenschlacke oder geschmolzene Cementrohmasse mit Luft behandelt, dann gemahlen.

Zur Herstellung von Cement wird nach W. A. O. Wuth (D. R. P. Nr. 128 252) Hochofenschlacke mit einer Lösung von Natriumnitrat versetzt, um den Schwefel zu oxydiren, dann mit Kalk gemischt und gebrannt.

Brennverfahren in Schachtöfen. Nach F. Hauenschild (D. R. P. Nr. 133 619) werden in dem Brenngut ringförmig oder ähnlich verlaufende Kanäle *a* (Fig. 166 S. 460) mittels einer Lehre aus Metall o. dgl. ausgespart und mit Brennstoff angefüllt. Durch diese bestimmte Lage-

rung des Brennstoffes wird vorgewärmte Verbrennungsluft durch die Zwischenräume der Brenngutsäule den aus den oberen Schichten des Brennstoffes abdestillirenden Gasen zugeführt.

Stetig betriebener Schachtofen zum Brennen von Cement u. dgl. Um nach H. C. Hansen und K. F. Theurer (D. R. P. Nr. 127 261 u. 127 262) die strahlende Wärme des Sinterraumes auszunützen, werden im Mauerwerke Gaserzeuger angebracht.

Schachtofen zum Brennen von Cement mit durch die Abhitze des Schachtofens beheiztem Trockenraum für die Cementrohmasse. Nach E. Ellermann (D. R. P. Nr. 124 613) ist in der Beschickungshöhe des Vorwärmraumes *B* (Fig. 167) in einem Raum, welcher oberhalb des eigentlichen Ofenbrennraumes *A* und neben dem Vorwärmraume liegt, eine Trockenkammer *T* vorgesehen. Durch diese werden die Abgase nach dem Verlassen des Vorwärmraumes *B* zwecks Trocknens der in dem Trockenraume befindlichen Cementrohmasse geleitet, wobei die Wände der Trockenkammer in dem Raume *F* vor Berührung mit der Aussenluft geschützt sind.

Schachtöfen mit zwei Vorwärmern. Nach A. Emele (D. R. P. Nr. 125 076) ist seitlich und senkrecht über dem Brennraum

Fig. 166.

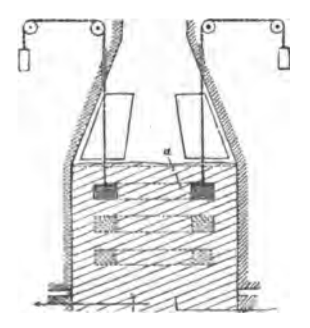


Fig. 167.

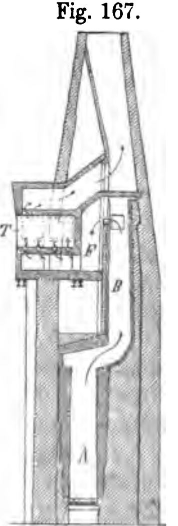
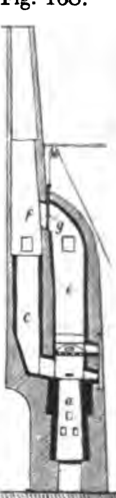



Fig. 168.




des Schachtofens je ein Vorwärmer *c* (Fig. 168) und *e* angeordnet. Vorwärmer *e* ist mittels durchbrochener Gewölbe von dem Brennerraum *a* getrennt und oben mit einer regelbaren Oeffnung *g* versehen, die über dem andern Vorwärmer in den Schornstein *f* mündet. Jeder Vorwärmer kann unabhängig von dem andern betrieben werden.

Schachtofen mit Hohlmantel zum Brennen von Cement, Kalk u. dgl. Nach E. H. Stein (D. R. P. Nr. 124 882) ist der Hohlmantel des Ofens durch eine wagrechte Scheidewand in zwei Theile derart getheilt, dass die Kühlluft der Kühlzone dem

Brennraum, die des letzteren dem Vorwärmraum oder Schornstein zugeführt wird.

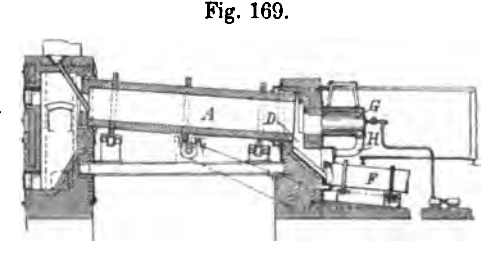
Heizlochdeckel mit Glasplatte von H. Ruder (D. R. P. Nr. 125 626).

Verfahren zum continuirlichen Brennen gemahlener Rohstoffe von Cement o. dgl. Nach W. Lessing und A. Wolff (D. R. P. Nr. 125 250) werden die Rohstoffe in pulverförmigem Zustande oder in Gestalt kleiner Klümpchen aus einem Drehrohrofen in einen Schachtofen eingeführt. Dort rieseln sie, durch geeignete Widerstände zerstreut, einer Flammensäule entgegen, so dass sie ohne zusammen zu backen, gar gebrannt werden.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 125 251 u. 133 935 ist der Drehbrennofen mit Luftzuführung durch das Ofenfutter versehen. — Nach dem D. R. P. Nr. 125 252 wird der Drehofen beliebig schräg gestellt.

Ofen für Kohlenstaubfeuerung zum ununterbrochenen Brennen von Cement u. dgl. Nach E. H. Hurry (D. R. P. Nr. 125 323) ist die bewegliche Feuerungskammer $G$ (Fig. 169) mit dem zwischen der Brenntrommel $A$ und Kühltrommel $F$ befindlichen Raum $D$ durch ein Rohr $H$ verbunden, zum Zweck, einen Theil der in der Trommel $F$ vorgewärmten Luft dem Verbrennungsraum $G$ zuzuführen.

Fig. 169.




Ofenfutter für innen beheizte Brenn- oder Trockencylinder. Nach F. Ewertsbusch (D. R. P. Nr. 128 428) sind die Steine des Ofenfutters nur in einem Theile der ganzen Länge und Breite mit Mörtel verbunden, während der übrige, der Feuerseite zugekehrte Theil ihrer Fugen mit nachgiebigem Stoffe ausgefüllt ist, zum Zwecke ein freies Ausdehnen der Steine zu gestatten.

Den Verhandlungen des Vereins deutscher Portlandcement-Fabrikanten [1]) seien folgende Angaben entnommen. R. Dyckerhoff hat gemeinsam mit der Kgl. Versuchsanstalt in Charlottenburg denselben Cement geprüft, einmal indem der Mörtel mit dem Mörtelmischer, das andere Mal mit dem kleinen Löffel nur leicht umgeschaufelt wurde. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

1) In der Versammlung am 24. und 25. Februar 1902 hob der Vorsitzende, Schott, hervor, dass der Verein vor 25 Jahren gegründet sei. Damals, 22 Jahre nachdem die deutsche Portlandcementindustrie in Deutschland Eingang gefunden hatte, bestanden in Deutschland 23 Fabriken mit einer Productionsfähigkeit von 2 200 000 Fass. Heute sind im Verein 83 deutsche Fabriken mit einer Productionsfähigkeit von über 24 Millionen Fass.

**Normenmörtel 1 : 3.**

| Zubereitung des Mörtels | Versuchs-stelle | Wasserzusatz Proc. | Zug 7 Tage | Zug 28 Tage | Druck 7 Tage | Druck 28 Tage |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Mit dem Löffel 5 Minuten leicht gemischt . . . | Charlottenburg | 9 | 16,8 | 20,8 | 146,0 | 207,9 |
| Mit dem Löffel 5 Minuten leicht gemischt . . . | Amöneburg | 9 | 16,75 | 20,0 | 148,2 | 202,6 |
| Mörtelmischer (20 Umdr.) . | Charlottenburg | 9 | 20,2 | 23,4 | 178,4 | 242,8 |
| „ (20 „ ) . | Amöneburg | 9 | 19,15 | 24,0 | 184,7 | 240,5 |
| Mit dem Löffel 5 Minuten gut gemischt . . . . | Amöneburg | 9 | 19,3 | 21,1 | 185,2 | 232,2 |

Daraus ist zu ersehen, dass die an den beiden Versuchsstellen erhaltenen Festigkeitszahlen bei dem gleichen Mischverfahren gut übereinstimmen, dass aber der Mörtelmischer höhere Zahlen liefert als das einfache Umschaufeln des Mörtels mit dem Löffel. Arbeitet man dagegen den Mörtel mit dem Löffel gut durch (was man auch mit einem anderen Geräth vornehmen kann), so erhält man, wie die unterste Reihe der Tabelle aufweist, fast die gleichen Zahlen wie mit einem Mörtelmischer. Der mit dem Mörtelmischer und der mit dem Löffel gut durchgearbeitete Mörtel war gleich plastisch, während der mit dem Löffel durch Umschaufeln erhaltene Mörtel weniger plastisch war. Wenn also die Mörtel gleich stark bearbeitet werden, erhält man auch gleiche Festigkeiten. Andererseits ergibt sich auch aus der Tabelle, dass man bei Handarbeit recht verschiedene Resultate erzielen kann, je nachdem man den Mörtel mehr oder wenig kräftig durcharbeitet. Dies ist aber der Nachtheil der Handmischung gegenüber dem Mörtelmischer, der stets auf die gleiche Weise mischt.

Gary beschreibt den Schopper'schen Cementprüfungsapparat. Derselbe hat nach dem System Frühling-Michaëlis 50fache Hebelübersetzung. Es wurden nun Prüfungen mit denselben Cementen ausgeführt, einmal bei normaler Geschwindigkeit, wie sie vorgeschrieben ist für den Michaëlis'schen Zugfestigkeitsprüfer, nämlich mit einer Lastzunahme in der Secunde von 1 k für 1 qc des Querschnittes, das andere Mal mit einer zu geringen Geschwindigkeit und das dritte Mal mit einer übertrieben grossen Geschwindigkeit. Es hat sich gezeigt, dass bei der Normalgeschwindigkeit der Zugfestigkeitsprüfer von Schopper annähernd dieselben Werthe liefert, wie der alte Apparat.

Goslich berichtet über die dritte Wanderversammlung des internationalen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik. In der Abtheilung B: Baumaterialien berichtete zunächst Gary über den gegenwärtigen Stand der Cementprüfung in Deutschland, daran schloss sich ein Antrag von Schott:

Der Congress wolle beschliessen: „Portlandcement ist eine feststehende Bezeichnung für ein hydraulisches Bindemittel, hergestellt durch Brennen einer natürlichen oder künstlichen Mischung von Kalk und Thon oder anderen Materialien, welche Silicate enthalten bis zur Sinterung und nachheriger Mahlung bis zur Mehlfeinheit. Andere hydraulische Bindemittel, sowie Mischungen von Portlandcement mit anderen Stoffen betrachtet der internationale Congress für die Materialprüfungen der Technik nicht als Portlandcement.“ — Der Wortlaut dieser Resolution ist festgestellt von Belelubsky, Gary, Dyckerhoff, Candlot, Camerman und Schott; er wurde dann in der nächsten Sitzung mit 93 gegen 3 Stimmen von der Gruppe B angenommen. Auch in der Vollversammlung wurde der Antrag mit einer kleinen Modification von Kirsch angenommen; diese kleine Aenderung ist oben schon berücksichtigt.

Festigkeitscoëfficienten von Portlandcement. A. Foss hat auf dem Congresse des internationalen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik in Budapest über eine Arbeit berichtet, die von einer Commission des Skandinavischen Cementfabrikantenvereins während der Jahre 1899 und 1900 ausgeführt worden ist, und welche eine nähere Prüfung einer von R. Féret in Boulogne angegebenen Methode zur Bestimmung der Festigkeit von Portlandcement zum Zweck hatte. Die betreffende Theorie hat Féret i. J. 1898 in der Zeitschrift „Société d'Encouragement pour l'industrie nationale“ veröffentlicht. Féret hat nachgewiesen, welche Combination von Korngrössen des Sandes den dichtesten und dabei auch festesten Mörtel gibt. Früher hatte man ja bei der Prüfung der Cementfestigkeit stets angestrebt, den Einfluss der Korngrösse des Sandes dadurch zu eliminiren, dass man stets nur eine und dieselbe Sandsorte benutzte, und es wurden in den verschiedenen Ländern solche Normalsandsorten ausgewählt und festgestellt. Man kam dadurch auch zu einem ziemlich gerechten Vergleich zwischen verschiedenen Cementsorten, und die Normen, die erst in Deutschland entwickelt und später in anderen Ländern mehr oder weniger nach dem Muster der Normen dieses Vereins angenommen wurden, haben in dieser Beziehung ihren Zweck erfüllt. So lange es sich nur um einen Vergleich der verschiedenen Cementsorten unter einander und mit einem Normalmaass zum Vergleich handelte, erfüllte diese Methode vollständig ihren Zweck. Der Constructeur auf dem Bau konnte mit Hilfe der Normenprüfung feststellen, ob der von ihm benutzte Cement auch die richtigen Eigenschaften hatte. Bei der Berechnung seiner Bauconstructionen waren die Zahlen des Laboratoriums ihm aber von keinem oder nur sehr geringem Nutzen. Féret stellte sich die Aufgabe, womöglich dies Hinderniss zu beseitigen. Es lag ihm nahe, da er den Einfluss des Sandes festgestellt hatte, zu prüfen, ob es nicht möglich war, eine Formel aufzustellen, in welche einerseits die betreffenden Factoren der Korngrösse des Sandes eintraten, während andererseits die Bindefähigkeit des Cements als ein für denselben Cement unter gewissen Verhältnissen

constanter Factor eingeführt wurde. Aus dem grossen Material suchte er dann auf empirische Weise eine Formel herauszufinden und kam zu der folgenden Formel:

$$P = K \left(\frac{c}{1-s}\right)^2$$

In dieser Formel bedeutet P die Druckfestigkeit der Mörtelproben. K ist ein für denselben Cement constanter Factor, vorausgesetzt, dass die Erhärtungsdauer dieselbe ist, d. h. die Zeit von der Anfertigung des Mörtels bis zur Feststellung der Festigkeit, und vorausgesetzt, dass die betreffenden Mörtel unter genau denselben Bedingungen aufbewahrt wurden, denn mit verschieden erhärteten Mörteln verändert sich das Bild von Tag zu Tag. Die Buchstaben c und s geben den absoluten Rauminhalt von Cement- und Sandmasse in 1 *l* frischen Mörtels, ausgedrückt in Bruchtheilen des Liters an. Dieser Factor $\left(\frac{c}{1-s}\right)^2$ ist also ein empirisch gefundener Ausdruck für den Einfluss der Korngrösse und der absoluten Menge des Sandes sowie Korngrösse und Menge des Cements in dem Mörtel. Den Factor $\left(\frac{c}{1-s}\right)$ nennt Féret den Mörtelfactor, während K als Festigkeitscoëfficient bezeichnet wird. — Den Werth dieser Formel zeigt z. B. folgender Fall. Normenprüfung 17,9—198,6 3,15 8,2 Proc. W. Wenn man die betreffenden Zahlen in die Formel einsetzt, sieht sie wie folgt aus:

$$55{,}9 = 689 \left(\frac{0{,}1210}{1-0{,}5754}\right)^2$$

P ist die Druckfestigkeit nach einem Monat. K ist der Festigkeitscoëfficient für den betreffenden Cement, für alle Mörtel aus demselben Cement, die einen Monat unter genau denselben äusseren Bedingungen erhärtet sind wie die Probe. Der Sand ist also in diesem Falle kein Normalsand, sondern ein gewöhnlicher reiner Bausand, und der Mörtel ist in der Mischung 1:4 plastisch hergestellt; es ist also ein Mörtel von derselben Consistenz, wie er in der Praxis benutzt wird. — In dem Skandinavischen Cementfabrikantenverein wurde i. J. 1899 beschlossen, diese Methode näher zu prüfen, indem man sich der Auffassung anschloss, dass für die Baupraxis u. U. werthvolle Resultate durch die Verwendung dieser Methode gewonnen werden könnten. Die ausgeführten Untersuchungen zerfallen in 2 Theile. In dem ersten Jahre beschäftigte man sich nur mit reinen Laboratoriumsarbeiten und versuchte also mit verschiedenen Cementen und verschiedenen Sandsorten mit der Methode zu arbeiten, um festzustellen, ob dadurch genügende Uebereinstimmung gewonnen wurde. Ist die Formel nämlich zutreffend, so müssen ja 2 Mörtel, aus demselben Cement, aber ganz verschiedenen Sandsorten und in ganz verschiedenen Mischungsverhältnissen von Cement und Sand doch denselben Werth von K geben, oder wenn man eine Cementprobe in 2 Portionen theilt, aus der einen Portion und einem gewissen Bausand plasti-

schen Mörtel im Verhältniss 1 Cement zu 4 Sand herstellt (die Probekörper z. B. 1 Monat aufbewahrt, 2 Tage an der Luft, 28 Tage unter Wasser), und aus der anderen Portion einen plastischen Mörtel herstellt in Verhältniss 1 : 2 mit einem ganz anderen Bausand von abweichender Korngrösse und auch diese Probe 1 Monat aufbewahrt, gleichfalls 2 Tage an der Luft und 28 Tage unter Wasser bei derselben Temperatur, und dann nach einem Monat die Probe zerdrückt und die Druckfestigkeit bestimmt, werden offenbar sehr verschiedene Zahlen herauskommen. Wenn man diese Zahlen in die Féret'sche Formel einsetzt, indem man gleichzeitig die entsprechenden Werthe von c und s berechnet hat, so muss aus diesen so ganz verschiedenen Zahlen doch in beiden Fällen durch Ausrechnen derselbe Werth von K herauskommen. — Bei den Arbeiten der Commission wurde dies auch in der Hauptsache bestätigt, doch hatte man anfangs recht grosse Schwierigkeiten mit dem plastischen Mörtel, indem man die gewöhnlichen Formen benutzte, die ja nicht dicht sind, so dass ein Ueberschuss von Wasser herausfliessen konnte. Dadurch wird der in die Form gebrachte Mörtel ein anderer als der frisch hergestellte, in welchem c und s bestimmt sind. Man versuchte dann ganz dichte Formen zu verwenden, kam aber zu keinen guten Resultaten damit. Zuletzt entschloss man sich zu einem Mittelweg, nämlich den Mörtel nur gerade so plastisch zu machen, dass kein Wasser oder jedenfalls nur eine ganz unerhebliche Menge heraustrat, aber doch so plastisch, dass der Mörtel durch das Einbringen in die Form keiner Verdichtung unterlag, so dass sein Wasserinhalt von der unvermeidlichen Arbeit beim Einbringen nicht beeinflusst wurde. Es ist dies eine Abänderung von dem von Féret angegebenen Vorgang, hat aber den Vortheil, dass die gewöhnlichen Apparate sich verwenden lassen und die ganze Arbeit nach einer einfachen Anweisung keine Schwierigkeiten darbietet. Während diese Schwierigkeiten überwunden wurden, traten andere Abweichungen hervor, indem es sich herausstellte, dass man wohl mit gewöhnlichem scharfkantigen Bausand selbst aus verschiedener Zusammensetzung zu übereinstimmenden Resultaten kam, wenn aber statt dessen ein grober Sand verwendet wurde, der gar nichts Feines enthielt, oder wiederum ein feiner Sand mit gar keinen groben Körnern, dann wurden die Resultate nicht übereinstimmend. Man findet also, so wie die Formel vorliegt, dass dieselbe nicht ohne Weiteres verwendet werden kann für solche abweichenden Sandsorten. Im grossen Ganzen kam die Commission doch zu solchen Resultaten, dass sie eine weitere Fortsetzung der Untersuchungen empfahl. — Solche Untersuchungen sind nun in dem zweiten Theil der Commissionsarbeit beschrieben. Dieselben haben aber aus verschiedenen Gründen nicht den richtigen Umfang gehabt. Man strebte dabei an, der Praxis noch näher zu treten, indem eine Anzahl grösserer Probestücke ausserhalb des Laboratoriums von verschiedenen Personen, die sonst in der Praxis arbeiten, hergestellt wurde. Nachher wurde die Druckfestigkeit im Laboratorium ermittelt, um zu sehen, ob dadurch

Uebereinstimmung mit den mit Hilfe der Formel berechneten Festigkeiten erreicht wurde. Mit Absicht ging man dabei über die festgestellte Grenze hinaus. Man liess nämlich die betreffenden Probekörper an der Luft auf dem Bauplatze erhärten. Die Erhärtungsbedingungen waren also verschieden. Man überliess es den betreffenden Herstellern der Probekörper ihre eigene Arbeitsmethode zu verwenden. Deshalb wurden die Mörtel in vielen Fällen nicht plastisch hergestellt, sondern halbtrocken. Schliesslich wurden auch zum Theil ziemlich abweichende Sandsorten benutzt. Das in dieser Weise gewonnene Material zeigt deshalb auch theilweise grössere Abweichungen, indem die Festigkeiten in vielen Fällen niedriger wurden als berechnet. — Der Grund, weshalb man diesen scheinbar unrichtigen Weg wählte, war, um zu erfahren, welche Fehler herbeigeführt werden würden, wenn die Féret'sche Formel in der Baupraxis verwendet wurde, und nicht allein innerhalb ihrer eigenen Grenzen, sondern auch ausserhalb derselben, denn man sagte sich, dass der Bauingenieur doch auch gezwungen ist, mit einer Festigkeit zu rechnen, wenn er auf abweichende Sandsorten hingewiesen ist, oder wenn er aus anderen Gründen die trockene Aufbereitung des Mörtels der plastischen vorziehen muss. Letzteres ist ja z. B. mit dem armirten Beton im Allgemeinen der Fall. Die Abweichung war aber doch nicht so gross, als dass man sie nicht durch Correction der Formel, durch Hinzufügung eines Factors von 0,5, auch für solche ganz abweichende Verhältnisse verwenden kann.

Die Constitution des Portlandcementes bespricht Loebell. Aus dem Ringofen wurde ein Klinker ausgelesen, welcher an dem einen Ende Schwachbrand zeigte, der sich mit dem Messer bequem schneiden liess, mit Salzsäure nicht mehr aufbrauste und sich in dieser ohne Rückstand löste. An dem anderen Ende des Klinkers befand sich gut gebrannte poröse Substanz von grünlicher Farbe. Der Hartbrand löste sich in Salzsäure ebenfalls rückstandslos klar. Die Kopfenden des Klinkers wurden je für sich abgelöst, gepulvert und durch 5000 Maschen gestossen, worauf Cement und Schwachbrand bei 120° im Schrank getrocknet wurden. Je 2 g wurden dann vor dem Gebläse geglüht.

Schwachbrand A = 2,35 Proc. Glühverlust,
Hartbrand B = 0,19 „ „

Von beiden Bränden wurden je 1 g nach heftigem Glühen mit Salzsäure wie gewöhnlich aufgeschlossen und analysirt:

A. Geglühter Schwachbrand.

| | | |
|---|---|---|
| $SiO_2$ | 23,40 | Proc. |
| $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ (2,79 + 5,18) | 7,97 | „ |
| $CaO$ | 65,60 | „ |
| $MgO$ | 1,13 | „ |
| $SO_3$ | 1,42 | „ |
| $K_2O + Na_2O$ | 0,48 | „ |

B. Geglühter Hartbrand.

| | |
|---|---|
| $SiO_2$ . . . . . . . . . . | 23,68 Proc. |
| $Fe_2O_3$ + $Al_2O_3$ (2,82 + 5,03) | 7,85 „ |
| CaO . . . . . . . . . . | 65,47 „ |
| MgO . . . . . . . . . . | 1,08 „ |
| $SO_3$ . . . . . . . . . . | 1,36 „ |
| $K_2O$ + $Na_2O$ . . . . . . | 0,53 „ |

Dann wurde das Eisenoxyd sowohl im Schwach- wie im Hartbrand zu bestimmen versucht. Zu diesem Zweck wurden je 2 g der bei 120° getrockneten Probe im Glasrohr bei Gegenwart von etwas Natriumcarbonat mit 50 cc verdünnter Schwefelsäure (3 $H_2SO_4$ + 1 $H_2O$) übergossen, das Rohr vor dem Gebläse zugeschmolzen und im Schiessofen 4 Stunden lang auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt der Rohre unter den nothwendigen Vorsichtsmaassregeln zur Abhaltung von Luft mit ausgekochtem Wasser im Literkolben, die mit Kohlensäure gefüllt waren, gespült und verschlossen stehen gelassen, bis sich das abgeschiedene Calciumsulfat abgesetzt hatte. Dann wurden je 200 cc der klaren schwefelsauren Lösung mit 350 cc ausgekochtem destillirten Wasser verdünnt und mit Chamäleon titrirt:

| | Schwachbrand | Hartbrand |
|---|---|---|
| Pauschalanalyse / Mit HCl aufgeschl. | $Fe_2O_3$ = 2,79 Proc. | 2,82 Proc. |
| Mit $H_2SO_4$ aufgeschl. | $Fe_2O_3$ = 2,596 „ | 2,730 „ |
| auf gel. Subst. berechnet | FeO = 0,173 „ | 0,084 „ |

Der Gehalt an Oxydul ist demnach in Ringofen-Cement nur sehr klein und wurde wohl durch den reducirenden Einfluss des bei der Zersetzung des Cementes entstehenden Schwefelwasserstoffes gebildet.

Messungen von Körpern aus Portlandcement und Magnesia hat Grauer ausgeführt; dieselben betreffen 30 Proben mit 0,43 bis 4,08 Proc. Magnesiagehalt und zwar sind die Proben Nr. 1 bis 26 nur Handelscemente, die Proben von 26 bis 30 besonders zu dem Zwecke angefertigte Cemente. Im Ganzen fanden an diesen Proben über 1000 Einzelmessungen statt. Unter den vorgeführten Cementen sind verschiedene Cemente aus anderen Fabriken, besonders stammen die Handelsproben 5 und 18, welche auch bei den Volumbeständigkeitsproben (Koch-, Darr- und Wasserproben) sich als sehr deutliche Treiber gezeigt haben, Werken, welche nicht genannt werden sollen. Diese beiden Treiber zeigen übrigens den niedrigsten Kalkgehalt der Reihe und sind nicht etwa Gipstreiber. Alle übrigen Cemente zeigen bei allen gewohnten Volumbeständigkeitsproben nur gutes Verhalten. Lauffener Cement enthält zwischen 1,5 bis 3 Proc. Magnesia. — Die Versuchsreihen mit reinen Cement- und Sandmischungen in Wasser und Luft zeigen, wie ungünstig unter Umständen Betonkörper sich anfangs verhalten müssen, deren einzelne Schichten aus sehr verschiedenen Mischungsverhältnissen oder gar ohne Sand bestehen. Nimmt man noch dazu, dass ein Cementkörper abwechselungsweise und ungleich nass oder trocken wird, so hat man ein Bild der Bewegungen innerhalb des Betons. Von der Regel in

| Cement Nr. | Proc. Chemische Zusammensetzung | | | | | | Spec. Gewicht |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Glüh-verlust | $SiO_2$ | $R_2O_3$ | CaO | $SO_3$ | MgO | |
| 1 | 1,60 | 21,95 | 12,60 | 60,80 | 2,06 | 0,43 | 2,97 |
| 2a | 2,00 | 21,90 | 13,40 | 60,00 | — | 1,15 | 3,01 |
| 2b | 2,60 | 22,50 | 12,50 | 59,90 | — | 1,15 | 3,0 |
| 3 | 2,05 | 22,30 | 12,80 | 60,00 | — | 1,20 | 3,03 |
| 4 | 1,85 | 22,40 | 12,80 | 60,35 | — | 1,22 | 3,04 |
| 5 | 2,10 | 23,25 | 13,40 | 57,60 | — | 1,36 | 2,91 |
| 6 | 1,98 | 22,20 | 11,50 | 60,80 | — | 1,58 | 3,0 |
| 7 | 2,20 | 21,40 | 13,00 | 60,00 | — | 1,65 | 3,12 |
| 8a | 2,20 | 21,60 | 13,00 | 61,00 | — | 1,72 | 2,96 |
| 8b | 1,94 | 22,06 | 10,10 | 62,80 | — | 1,72 | 3,06 |
| 9 | 2,20 | 22,10 | 10,60 | 61,40 | — | 2,16 | 3,13 |
| 10a | 2,10 | 21,60 | 12,50 | 60,60 | — | 2,30 | 3,07 |
| 10b | 1,70 | 21,87 | 11,80 | 61,26 | — | 2,30 | 3,11 |
| 11a | 2,40 | 22,10 | 11,40 | 60,10 | — | 2,45 | 3,18 |
| 11b | 1,30 | 22,21 | 10,80 | 61,30 | — | 2,45 | 3,11 |
| 12 | 1,80 | 22,00 | 11,60 | 60,62 | — | 2,60 | 3,11 |
| 13 | 1,75 | 21,70 | 12,20 | 60,03 | 1,04 | 2,68 | 3,15 |
| 14 | 2,01 | 21,30 | 12,00 | 60,40 | — | 2,81 | 3,10 |
| 15 | 1,75 | 21,80 | 11,70 | 59,80 | — | 2,85 | 3,15 |
| 16a | 2,00 | 22,50 | 11,80 | 59,40 | — | 2,90 | 3,10 |
| 16b | 2,15 | 22,60 | 11,20 | 60,40 | — | 2,90 | 3,06 |
| 17a | 1,90 | 22,70 | 11,02 | 60,40 | — | 3,02 | 3,07 |
| 17b | 2,15 | 22,30 | 11,32 | 60,00 | — | 3,02 | 3,09 |
| 18 | 1,5 | 23,20 | 12,40 | 58,60 | — | 3,09 | 3,01 |
| 19 | 2,60 | 22,00 | 10,90 | 59,60 | — | 3,10 | 3,13 |
| 20a | 1,80 | 22,00 | 11,60 | 60,60 | — | 3,16 | 3,06 |
| 20b | 2,22 | 22,10 | 11,25 | 59,90 | — | 3,16 | 3,10 |
| 21 | 1,90 | 21,50 | 12,00 | 60,20 | — | 3,17 | 3,11 |
| 22 | 1,95 | 22,00 | 11,50 | 60,10 | — | 3,30 | 3,00 |
| 23 | 2,27 | 22,24 | 10,42 | 60,75 | — | 3,33 | 3,04 |
| 24 | 2,10 | 22,55 | 12,22 | 59,00 | — | 3,36 | 3,09 |
| 25 | 2,30 | 22,00 | 11,65 | 58,80 | — | 3,55 | 3,15 |
| 26 | 1,67 | 23,20 | 11,40 | 59,23 | 1,50 | 3,67 | 3,14 |
| 27 | 1,85 | 22,58 | 11,50 | 58,90 | 1,57 | 3,78 | 3,17 |
| 28 | 2,10 | 22,44 | 11,20 | 59,00 | 1,42 | 3,81 | — |
| 29 | 2,05 | 22,06 | 10,60 | 59,00 | 1,70 | 3,96 | 3,17 |
| 30 | 1,80 | 22,00 | 11,20 | 58,80 | 1,60 | 4,03 | 3,12 |

| Zugfestigkeit k/qc | | | | | | | Druckfestigkeit k/qc | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 Tage | 28 Tage | 90 Tage | 36 Monate | 45 Monate | 55 Monate | 62 Monate | 7 Tage | 28 Tage | 90 Tage | 36 Monate | 45 Monate | 55 Monate | 62 Monate |
| 14,1 | 17,5 | 20,3 | — | — | — | — | 102 | 132 | 179 | — | — | — | — |
| 15,4 | 20,0 | 27,4 | — | — | — | — | 120 | 173 | 224 | — | — | — | — |
| 13,6 | 16,8 | 23,8 | — | — | 35 | — | 94 | 144 | 198 | — | — | 314 | — |
| 14,8 | 18,5 | 24,6 | — | — | — | — | 124 | 172 | 210 | — | — | — | — |
| 14,9 | 18,5 | 23,0 | — | — | — | — | 124 | 180 | 205 | — | — | — | — |
| 8,3 | 10,6 | — | — | — | — | — | 94,5 | 144 | — | — | — | — | — |
| 13,6 | 18,6 | 22,2 | — | — | — | — | 111 | 164 | 196 | — | — | — | — |
| 14,8 | 18,8 | 24,3 | — | — | — | — | 107 | 154 | 204 | — | — | — | — |
| 13,5 | 16,8 | 22 | — | — | — | — | 98 | 144 | 190 | — | — | — | — |
| 14,1 | 19,4 | 23,2 | — | — | — | — | 120 | 171 | 212 | — | — | — | — |
| 16,4 | 20,2 | 26,2 | — | — | — | — | 157 | 194 | 250 | — | — | — | — |
| 16,3 | 24,1 | 27,6 | — | — | — | — | 134 | 208 | 263 | — | — | — | — |
| 15,3 | 19,5 | 26,1 | — | — | — | — | 126 | 175 | 247 | — | — | — | — |
| 18,3 | 26,1 | 29,1 | — | — | — | — | 164 | 208 | 258 | — | — | — | — |
| 15,1 | 19,6 | 26,5 | — | — | — | — | 139 | 178 | 234 | — | — | — | — |
| 14,5 | 18,6 | 23,3 | — | — | — | — | 124 | 177 | 215 | — | — | — | — |
| 15,0 | 20,4 | 25,1 | — | — | — | 34 | 134 | 189 | 221 | — | — | — | 312 |
| 16,6 | 20,3 | 26,6 | 34,8 | — | — | — | 145,5 | 190 | 247 | 298 | — | — | — |
| 13,4 | 19,2 | 24 | — | — | — | — | 119 | 174 | 208 | — | — | — | — |
| 15,4 | 19,8 | 24,9 | — | — | — | — | 145 | 187 | 236 | — | — | — | — |
| 13,9 | 18,1 | 22,4 | — | — | — | 33,8 | 134 | 182 | 215 | — | — | — | 314 |
| 15,9 | 19,4 | 24,0 | — | — | — | — | 139 | 188 | 227 | — | — | — | — |
| 14,9 | 19,1 | 23,8 | — | — | — | — | 128 | 175 | 220 | — | — | — | — |
| 10,3 | 16,2 | — | — | — | — | — | 91 | 152 | — | — | — | — | — |
| 15,4 | 20,2 | 24,3 | — | — | — | — | 144 | 197 | 230 | — | — | — | — |
| 14,8 | 19,9 | 23,8 | — | — | — | — | 134 | 195 | 224 | — | — | — | — |
| 14,2 | 19,0 | 23,0 | — | — | — | — | 124 | 172 | 212 | — | — | — | — |
| 13,7 | 18,7 | 24,2 | — | 34,4 | — | — | 122 | 176 | 217 | — | 320 | — | — |
| 14,1 | 16,5 | 22,0 | — | — | — | — | 131 | 161 | 209 | — | — | — | — |
| 14,8 | 19,5 | 24 | — | — | — | — | 135 | 176 | 220 | — | — | — | — |
| 15,5 | 20,5 | 24,6 | 38,5 | — | — | — | 148 | 188 | 230 | 320 | — | — | — |
| 16,5 | 22,8 | 26,9 | — | — | — | — | 163 | 210 | 256 | — | — | — | — |
| 13,2 | 18,5 | 23,0 | — | — | — | — | 112 | 175 | 210 | — | — | — | — |
| 12,5 | 19,8 | 26,5 | — | — | — | — | 114 | 177 | 229 | — | — | — | — |
| 14,0 | 21,5 | — | — | — | — | — | 128 | 174 | — | — | — | — | — |
| 15,7 | 24,4 | 26,7 | — | — | — | — | 133 | 194 | 258 | — | — | — | — |
| 14,9 | 19,0 | 26,6 | — | — | — | — | 120 | 181 | 221 | — | — | — | — |

der Ausdehnung oder Schwindung machen, abgesehen von den Treibern mit 1,36 und 3,09 Proc. Magnesia, nur 2 Proben eine Ausnahme, und zwar die Probe Nr. 4 mit 1,22 Proc. Magnesia, welche nur Schwindung zeigt, sowie die Probe Nr. 23, welche 3,33 Proc. Magnesia enthält. Bei letzterer sind insofern noch eigenthümliche Verhältnisse, als hier der reine Cement in Wasser zuerst Schwindung und der Sandcement in Wasser eine kleine Zunahme zeigt. Leider reichen die Proben von 3,67 bis 4,08 Proc. nur auf etwa 15 Monate zurück, aber gerade diese Proben zeigen von Anfang an eine verhältnissmässig grosse Gleichmässigkeit und namentlich baldiges zur Ruhe kommen, sowohl der zunehmenden als schwindenden Körper. Es rührt dies zweifellos von der besonders sorgfältigen, weil in kleinen Mengen geschehenen Mischung, von gleichmässigem Brand und richtiger Erhärtung her. Die Ziffern über Mischungsverhältnisse, Festigkeiten und spec. Gewicht der verwendeten Cemente zeigt die Tabelle. Die Festigkeiten fast aller dieser Cemente mit alleiniger Ausnahme der 2 treibenden entsprechen mindestens den Normen. Einzelne Cemente, auch solche mit höherem Magnesiagehalt, wurden nach mehreren Jahren nochmals geprüft und weisen alle gleiche Festigkeitszunahmen auf. — Früher nahm man an, dass der wegen der Correctur der Abbindezeit zugesetzte Gips u. dgl. eine rein mechanische Wirkung durch Trennung der Cementkörperchen bilde. Dass dem nicht so ist, ist jetzt wohl allgemein bekannt, ob aber alle Cementwerke von dem grossen Werth eines richtigen und jeweils genau für den Alkaligehalt ihres Cementes berechneten Zusatzes überzeugt sind, erscheint nicht ganz sicher. Alle die wegen der Abbindezeit beliebten Zuschläge, Gips, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Bisulfat u. dgl. oder die bei längerem Lagern der Klinker in Verbindung mit Feuchtigkeit wirkende atmosphärische Kohlensäure, bezwecken eine Neutralisation des im Cement enthaltenen und in erster Linie, weil leicht löslich, wirkenden Alkalis; nicht nur das an der Oberfläche der Cementtheilchen enthaltene, sondern auch das während des Aufquellens im Wasser aus dem Innern dialysirende Alkali kommt in Betracht. Wie sehr letzteres beziehungsweise die vollständige Umsetzung in neutrales Alkalisalz durch einen der genannten Zusätze auf den stets mehr oder weniger colloidalen Anfangszustand des mit Wasser versetzten Cementes einwirkt, ist mikroskopisch zu beobachten. Es ist durchaus falsch, zum Zweck einer Untersuchung nach dieser Richtung die Feinschliffmethode anzuwenden, da bei der Schleifarbeit sofort moleculare Umlagerungen stattfinden und eine krystallinische Structur erscheint, ohne dass dieselbe vorher unbedingt vorhanden war. Geschieht die Umwandlung des im Cement vorhandenen Alkalisilicats und -Aluminats nicht durch die nöthigen äquivalenten Mengen und durch solche schon vor dem Abbindeprocess zur vollen Wirkung kommenden, nöthigenfalls entsprechend leicht löslichen Mittel (es handelt sich in der Regel nur um Bruchtheile eines Proc.), so wird nach dem Abbinden bez. Erhärten immer noch eine mehr oder weniger grosse Menge des Cementes in colloidaler Form vorhanden sein, wodurch eben die nachträglichen

Volumveränderungen, Schwindungen an der Luft, Aenderungen der Abbindezeit entstehen und auch die Festigkeiten mangels richtiger Contraction und Krystallisation der Molecüle leiden. Es erscheinen dann ganz bedeutende Differenzen in den Festigkeitszahlen. — Für die Volumveränderungen kommt besonders der Umstand mit in Betracht, ob der Cement bei und nach dem Erhärten noch mehr oder weniger colloidale Eigenschaften hatte, denn dies ist mit eine Hauptursache der sich ergebenden späteren Volumveränderungen, namentlich Schwindungen. Jeder colloidale Körper schwindet bekanntlich stark beim Trocknen. Die zweite Ursache bildet der je nach dem betreffenden Brande verschieden grosse Gehalt an Aetzkalk, wie ihn die Handelscemente unfreiwillig zeigen. — Durch einen Magnesiagehalt bis zu 4 Proc. tritt an und für sich keine Verschiedenheit in dem Verhalten zur Volumbeständigkeit und Festigkeit gegenüber anderen Cementen irgendwie gesetzmässig auf, sondern wenn schon, dann lediglich durch eine unsachgemässe Zusammensetzung oder schlechten Brand oder gar beides, oder ungenügende Zusätze! Ebenso ist es mit der Höhe und Dauer der Festigkeiten, welche durchaus normal verlaufen, wenn nur sonst der Cement überhaupt normal ist.

Ofen zum Brennen von Cement bespricht A. Foss. Der Ringofen und der Rotirofen haben es gemeinsam, dass sie nicht so grosse Ansprüche an die Festigkeit des eingeführten Rohmaterials stellen; vor Allem nicht der Rotirofen, aber auch nicht der Ringofen. Beim Schachtofen muss man aufpassen, dass die Ziegel im Vorwärmer nicht zerfallen, wodurch der Zug behindert und der Brand schwach würde. Der Schachtofen erfordert also eine gewisse Festigkeit der Ziegel und bedingt in manchen Fällen eine sorgfältige Vertrocknung derselben in besonderen Trockenöfen, während man beim Ringofen den Ofen selbst zum Theil als Trockenofen benutzen kann und die Ziegel mit grösserem Wassergehalt einsetzen, wenn sie bloss eine solche Festigkeit haben, dass sie einander tragen können. Von den continuirlichen Schachtöfen gestattet der Schneiderofen wohl am besten das Einsetzen von nassen Ziegeln, obwohl der sehr kurze Vorwärmer hier namentlich für die gute Oekonomie in dieser Beziehung ein Hinderniss ist. Gemeinsam für den Ringofen und für die continuirlichen Schachtöfen ist die verhältnissmässig langsame Abkühlung, wodurch die Anforderung an die gebrannten Klinker gestellt werden muss, dass dieselben während dieser Abkühlung nicht zerfallen oder zerrieseln. Bei dem Rotirofen fällt diese Anforderung ganz fort. Man kann deshalb z. B. kieselsäurereiche Rohmaterialien im Rotirofen leichter behandeln; durch die schnelle Abkühlung wird das Zerrieseln vermieden. — Bez. der Oekonomie der verschiedenen Ofensysteme, vertheilt dieselbe sich auf Anlagekosten und Betriebskosten. Bei den Anlagekosten ist es nicht gethan mit der Vergleichung der Ofensysteme allein, denn von dem gewählten Ofensysteme hängt ja auch zum grössten Theil die andere Einrichtung der Fabrik ab, namentlich auf der Rohseite, und man muss deshalb, um zu einem Vergleich zu kommen,

auch hier eigentlich alles mit nehmen. Indem nun auch dabei die Natur der verschiedenen Rohstoffe mitspielt, ist es nicht ganz leicht, hier einen gerechten Vergleich anzustellen. Es ist leicht nachzuweisen, dass der Ringofen am theuersten kommt, combinirt man aber den Ringofen mit Trockenpressung, so kann man die Trockenkanäle vermeiden und es tritt dann wieder ein gewisser Ausgleich ein. Unbestritten am billigsten kommt eine Anlage mit Rotiröfen, vorausgesetzt, dass das Material in Wasser ausschlämmbar ist, indem eine solche Fabrik auf der Rohseite eine Dickschlämmerei umfasst und das Ziegeln sowie das Trocknen der Ziegel fortfällt. Gegenüber der englischen Methode mit Kammeröfen und Trocknung des Schlammes bei der abgehenden Hitze der Schachtöfen treten die Brennstoffersparnisse und die geringeren Anlagekosten ein. — Bei Berechnung der Betriebsökonomie sind Arbeitsunkosten, Brennstoffverbrauch und Reparaturkosten in Betracht zu ziehen. Bei der Berechnung der Brennstoffökonomie kommt es häufig sehr in Frage, ob die Oefen mit Koks geheizt werden müssen oder ganz oder theilweise Steinkohlen genügen. Während der Ringofen selten mit Steinkohlen allein bedient wird, sondern im Allgemeinen mehr oder weniger Koks verlangt, und die Schneideröfen ebenfalls im Allgemeinen mit Koks bedient werden müssen, bieten die continuirlichen Schachtöfen wie die Dietzschöfen und die Aalborgöfen den Vortheil, dass sie mit Steinkohlen allein arbeiten. Die besten Resultate mit Bezug auf Brennökonomie dürften hier mit dem „Aalborg"-Ofen erreicht worden sein. Die für die Rotiröfen angegebenen Resultate beziehen sich, wie aus der Tabelle (S. 473) hervorgeht, auf die Behandlung von Schlamm. Der anscheinend hohe Kohlenverbrauch schliesst also auch die Trocknung des Schlammes ein. Wenn man also den Rotirofen mit den angeführten Schachtöfen vergleichen will, muss man für die letzteren den Brennstoffverbrauch im Trockenofen und auch im Rohmaterialtrockner rechnen; man wird dann in vielen Fällen zu ziemlich demselben Kohlenverbrauch kommen. Für den Rotirofen fällt dann noch die bedeutende Ersparniss ins Gewicht, dass das ganze Ziegeln fort fällt. — Je feiner und je gleichmässiger die Mischung ist, desto leichter, bequemer und schneller geht der Brand vor sich. Es ist dies ein Punkt, der in vielen Cementfabriken zu wenig Beachtung findet. Man sucht oft den Fehler in der Ofenconstruction und bei den Brennern, wo ihm thatsächlich durch Verbesserung der Rohmaterialmischung abgeholfen werden könnte. Je schwieriger das Rohmaterial ist, in um so höherem Grade trifft dies ein.

Brennen von Portlandcement im Drehrohrofen. W. B. Newberry (Cement Engineering) empfiehlt Drehofen von 18,3 m Länge und 1,8 m Weite mit Erdöl- oder Kohlenstaubfeuerung (vgl. Thonzg. 1902, 1216). In der Dexter Portland Cement Co. in Nazareth Pa. liess Newberry einen Drehrohrofen abkühlen, ohne ihn zu leeren; dann wurden Proben herausgenommen, und zwar immer in $1^1/_4$ m Entfernung von einander in der ganzen Länge des Ofens. Die Proben

| | Cementfabrik | Anzahl | Zustand des Rohmaterials | Wassergehalt des Rohmaterials | Production pro Ofen in 24 Stdn. | | Ungares | Brennstoff | | | Reparatur | | Arbeit einschl. Zu- u. Abfuhr | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | Art | Verbrauch | | pro Ofen jährlich | pro Fass Cement | Anzahl der Arbeiter pro Ofen in 24 Std. | Arbeitslohn pro Fass | |
| | | | | Proc. | Fass | k | Proc. | | k pro Fass | Proc. | Mk. | Pfg. | | Pfg. | |
| Ringofen | E. | 1 | Trockenpressziegel | 14 | 300 | 51 000 | 10 | 40 Proc. Koks + 60 Proc. Steinkohlen | 35,7 | 21 | 10 500 | 10 | 32 | 35 1/3 | |
| Dietzschofen | C. | 4 (2 dopp.) | Nasspressziegel | 1,5 | 48 | 8 160 | 2 1/2 | Engl. Kleinkohle | 32,5 | 19 | — | 9 | 5 | 35 | Die Angaben gelten pro Schacht |
| dgl. | J. | 2 (1 dopp.) | dgl. | 4,5 | 37 | 6 290 | 2 | dgl. | 35 | 20,1 | — | — | 4 | 40 | (Die Angaben gelten pro Schacht) |
| Aalborgofen | A. | 10 | dgl. | 3,5 | 95 | 16 150 | 2 1/2 | Engl. Gaskohle | 23 | 13,6 | 1 100 | 4 | 7 | 30 | |
| dgl. | G. | 6 | dgl. | 1,5 | 62 | 10 500 | 5 | dgl. | 26 | 15,3 | 2 200 | 10,7 | 6 | 35,5 | |
| Schneiderofen | E. | 6 | dgl. | 3 | 90 | 15 300 | 3 | Koks | 27,5 | 16,2 | 800 | 2,8 | 7 | 27 | |
| dgl. | F. | 6 | dgl. | 15,5 | 65 | 11 050 | 1 | dgl. | 34 | 20 | — | — | 4 | 27 | |
| dgl. | H. | 5 | Trockenpressziegel | 11 | 58 | 9 860 | 12 1/2 | dgl. | 31 | 18 | — | — | 5 | 36 | |
| Moellerofen | D. | 4 | Nasspressziegel | 3,5 | 95 | 16 150 | 1 1/2 | dgl. + Anthracit | 24,5 | 14,5 | — | — | 8 1/2 | 36 | |
| Emeleofen | C. | 1 | dgl. | 1,5 | 90 | 15 300 | 1 1/4 | Koks | 28,9 | 17 | — | 6 | — | — | |
| R-Ofen | K. | 6 | dgl. | 1,5 | 105 | 19 550 | 1 | Engl. Gaskohle | 28 | 16,5 | 2 100 | 7 | 7 | 27 | Dietzschöfen mit demselben Material 56 k. |
| Rotirofen | A. | 2 | Schlamm | 40 | 163 | 30 600 | 0 | dgl. | 54 | 31,8 | 1 800 | 3 1/4 [1] | 7 | 15 [1] | 1) Einschl. aller Maschinen (Kohlenmühle). |

wurden analysirt. Die Resultate zeigen die Veränderungen, die in der Zusammensetzung des Materials während des Fortschreitens des Brennvorganges eintreten. Das verwendete Rohmaterial war Cementgestein ohne Zusatz anderer Stoffe. Dieses Gestein enthielt 75 Proc. $CaCO_3$. Der fein gemahlene Stein wurde in einen Drehrohrofen von 18,3 m Länge und 1,8 m Durchmesser gebracht, der sich in etwa $1^1/_2$ Minuten einmal dreht. Der Ofen wurde mit stark bitumenhaltiger Kohle befeuert, die in das untere Ende des Ofens eingeblasen wurde. Die erste Probe war ungebranntes Rohmaterial, am Einlaufende des Ofens entnommen, und die letzte Probe Nr. 14 war fertig gebrannter Cement, innerhalb der letzten $1^1/_4$ m vor dem Auslaufende dem Ofen entnommen.

| Nr. | $SiO_2$ | $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ | CaO | MgO | Glühverlust |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 13,70 | 6,00 | 42,12 | 1,97 | 35,30 |
| 2 | 13,65 | 5,58 | 41,95 | 1,96 | 35,04 |
| 3 | 14,38 | 5,70 | 41,63 | 1,88 | 34,84 |
| 4 | 13,55 | 6,30 | 41,98 | 2,12 | 33,46 |
| 5 | 14,33 | 6,27 | 44,05 | 1,65 | 32,76 |
| 6 | 14,46 | 6,36 | 44,67 | 1,89 | 30,56 |
| 7 | 14,90 | 6,55 | 46,19 | 2,30 | 28,38 |
| 8 | 16,44 | 6,99 | 49,25 | 2,23 | 24,94 |
| 9 | 17,03 | 7,80 | 53,04 | 2,30 | 18,44 |
| 10 | 17,94 | 8,50 | 56,20 | 2,35 | 13,04 |
| 11 | 18,60 | 9,04 | 59,00 | 2,70 | 8,82 |
| 12 | 18,66 | 9,75 | 62,68 | 2,80 | 4,34 |
| 13 | 19,90 | 10,76 | 63,38 | 2,83 | 1,08 |
| 14 | 20,36 | 10,78 | 63,76 | 2,81 | 0,86 |

Sobald daher am oberen Ende des Ofens das Rohgemenge auf etwa 850° erhitzt wird, werden organische Stoffe und Wasser entfernt. Dann geht die Kohlensäure fort, bei Nr. 4 und 5 (5 bis 6 m von der Einlassöffnung) tritt schon bei 870° ein merklicher Verlust derselben ein. In gleichem Maasse, wie sich die Kohlensäure verflüchtigt, steigt das Verhältniss der festen Bestandtheile allmählich. Die grösste Veränderung zeigt sich zwischen Nr. 8 und 12, wo die Temperatur von heller Rothglut zur Weissglut übergeht (1030° bis 1425°). Die flüchtigen Stoffe sind jedoch nicht eher ganz beseitigt, als bis die Masse vollständig gebrannt ist und den Ofen verlässt. Es sind dann nur noch 0,86 Proc. der flüchtigen Bestandtheile vorhanden.

Portland-Cementfabriken des Staates New-York bespricht Kurt Pietrusky (Cem. Ind. 1902). Die erst im J. 1899 errichtete Fabrik der Catskill Cement Co. zu Smith's Landing in der Greene-Grafschaft verwendet als Rohstoffe Thon und Kalkstein:

| | Kalkstein | Thon |
|---|---|---|
| $SiO_2$ . . . . . . . . | 1,56 Proc. | 61,92 Proc. |
| $Al_2O_3$ . . . . . . . | 0,39 | 16,58 |
| $Fe_2O_3$ . . . . . . . | 1,04 | 7,84 |
| CaO . . . . . . . | 53,87 | 2,01 |
| MgO . . . . . . . | 0,52 | 1,58 |
| Alkalien . . . . . | 0,00 | 3,64 |
| $SO_3$ . . . . . . . . | 0,00 | Spur |

Der Kalkstein wird getrocknet und darauf in einer Smith'schen Kugelmühle zerkleinert. Der Thon wird getrocknet, worauf das Mischen erfolgt; zur Ausführung desselben dienen Davidsen'sche Rohrmühlen. Das Brennen geschieht in 2 rotirenden Oefen, welche eine Gesammtleistung von 300 Fass auf 1 Tag besitzen. Der Klinker wird zunächst in Kugelmühlen und weiterhin in Röhrenmühlen zerkleinert. Das Fabrikat kommt als „Catskill"-Cement auf den Markt; Analysen Nr. 1 und 2 stammen aus dem Laboratorium der Gesellschaft selbst, Nr. 3 von H. E. Keifer:

| | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 22,48 Proc. | 21,94 Proc. | 23,44 Proc. |
| $Al_2O_3$ | 6,52 | 6,02 | 6,35 |
| $Fe_2O_3$ | 4,46 | 4,38 | 3,99 |
| CaO | 62.93 | 64.62 | 63,21 |
| MgO | 1.48 | 1,25 | 1,15 |
| $SO_3$ | 1,30 | 1,12 | 1,22 |

Die Empère Portland Cement Co. übernahm im J. 1890 die von T. Millen & Sons im J. 1886 errichtete Fabrik zu Warners in der Onondaga-Grafschaft, um dieselbe bedeutend zu erweitern. Die Rohmaterialien, Mergel und Thon, werden aus einem Bruch gewonnen. Unter einer 1 bis 2 Fuss dicken schlammigeu Erdschicht findet sich zunächst ein 4 bis 7 Fuss mächtiges Mergelbett von weisser Farbe, welchem ein zweites Mergelbett unterlagert ist, dessen Farbe zwischen grau und braun variirt. Hierauf folgt eine bis 1 Fuss dicke Sandschicht und dann ein 2 bis 5 Fuss mächtiges Lager bläulichen Thones. Wie schon aus der verschiedenen Farbe zu schliessen, zeigt bei der chemischen Untersuchung das tiefer gelegene Mergellager einen grösseren Gehalt an organischer Materie als das höher gelegene Bett, so dass also eine gegebene Quantität Thon eine grössere Menge des ersteren erfordert, als wie von dem letzteren. Von den nachstehenden Analysen stammen Nr. 1 und 3 von Cummings, Nr. 2 und 4 aus dem Laboratorium der Fabrik:

| | Mergel | | Thon | |
|---|---|---|---|---|
| | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 |
| $SiO_2$ | 0,26 Proc. | 0,26 Proc. | 40,48 Proc. | 42,85 Proc. |
| $Al_2O_3$ / $Fe_2O_3$ | 0,10 | 0,21 | 20,95 | 13,51 |
| | | 0,01 | | 4,49 |
| $CaCO_3$ | 94,39 | 91,23 | 25,80 | 22,66 |
| $MgCO_3$ | 0,38 | 0,40 | 0,99 | 6,92 |
| $K_2O$ | — | — | 3,14 | 3,08 |
| $SO_3$ | — | — | — | 2,85 |
| Organ. Materie | 1,54 | 1,68 | 8,50 | — |
| Wasser + Verlust | 3,10 | 6,30 | | |

Nachdem der Thon in Cummer'schen „Salamander"-Trocknern, von denen drei in Gebrauch stehen, getrocknet und abgekühlt ist, wird er mittels Conveyors den Sturtevant'schen „rock emery"-Mühlen zugeführt, die ihn zu feinem Staub vermahlen und gelangt nach dem Wiegen

in den Mischapparat. Der Mergel erfährt keine besondere Behandlung, sondern wird nur gewogen und direct in den Mischer gebracht. Das Verhältniss zwischen Thon und Mergel wechselt natürlich je nach der chemischen Zusammensetzung beider, im Durchschnitt kommen auf 25 Proc. Thon 75 Proc. Mergel. Das Fabrikat kommt theils als „Empire“- theils als „Flint“-Cement in den Handel, der Unterschied der beiden Marken besteht darin, dass die erstere aus besonders ausgesuchten reinen Klinkern hergestellt wird, während bei der Production der letzteren keine Sortirung vorgenommen wird. „Empire“-Cement Nr. 1 ist von Cummings, Nr. 2 von J. H. Lewis untersucht, Nr. 3 stammt von der Fabrik:

| | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ . . . . | 20,80 Proc. | 22,04 Proc. | 21,98 Proc. |
| $Al_2O_3$ . . . | 7,39 | 6,45 | 8,20 |
| $Fe_2O_3$ . . . | 2,61 | 3,41 | 3,70 |
| CaO . . . . | 64,00 | 60,92 | 61,83 |
| MgO . . . . | — | 3,53 | 1,43 |
| Alkalien . . | — | — | 0,84 |
| $SiO_2$ . . . . | — | 2,73 | 1,18 |

Glens Falls Portland-Cement Co. zu Glens-Falls in der Warren-Grafschaft. Als Rohmaterial dienen Kalkstein und Thon, die beide aus den Glens Falls-Brüchen gewonnen werden. Besondere Sorgfalt wird auf die Auswahl und Durchmischung des verschiedenen Schichten entnommenen Steines verwandt. Der dem Kalkstein übergelagerte Thon ist sehr rein und von gleichförmiger Beschaffenheit. Beide Stoffe werden gesondert getrocknet, in Blake'schen Walzmaschinen zerkleinert und, nachdem sie gewogen sind, in trockenem Zustande gemischt und in Griffinmühlen zu einem feinen Pulver gebracht. Das Pulver wird alsdann nassen Mischapparaten zugeführt, in welchen demselben hinreichendes Wasser beigemengt wird, um es in Ziegelform bringen zu können. Das Trocknen der Ziegel geschieht in Tunneln durch warme Luft, welche durch Gebläseapparate durch dieselben getrieben wird. Das Brennen erfolgt in Schöfer'schen Oefen, als Brennmaterial wird Kohle verwandt. Die Klinker werden zunächst in Smith'schen Kugelmühlen und daraufhin in Davidsen'schen Röhrenmühlen zerkleinert. Analysen der Rohstoffe und des als „Iron-Clad“-Cement auf den Markt gebrachten Fabrikates folgen, die ersten zwei sind die von F. H. Lewis:

| | Kalkstein | Thon | Iron Clad-Cement |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ . . . . | 3,30 Proc. | 55,27 Proc. | 21,50 Proc. |
| $Al_2O_3$ . . . . / $Fe_2O_3$ . . . . | 1,30 | 28,15 | 10,50 |
| CaO . . . . | 52,15 | 5,84 | 63,50 |
| MgO . . . . | 1,58 | 2,25 | 1,80 |
| $SO_3$ . . . . | 0,30 | 0,12 | 1,50 |
| $CO_2$ . . . . | 40,98 | — | $K_2O$ u. $Na_2O$ 0,40 |
| Organische Materie u. Wasser | 8,37 | — | — |

Umschlagen der Abbindezeit der Portlandcemente. Nach P. Rohland (Thonzg. 1902, 605, 1618 und 1902) reducirt der Zusatz von ungefähr 1 Proc. Natroncarbonat die Hydratationszeit eines „langsambindenden" Portlandcementes, die ohne Katalysator 220 Min. betrug, auf 5 Min., bei Zusatz von 0,7 Proc. auf 15 bis 16 Min., bei Zusatz von 0,3 Proc. auf 65 Min. Aluminiumsulfat wirkt ebenfalls auf die Hydratationsgeschwindigkeit, wenn auch in nicht so starkem Maasse wie Natroncarbonat beschleunigend, obwohl bisher diesem Salze, als schwefelsaurem, verzögernde Tendenz zugeschrieben wird. Es liegt das daran, dass dem letzteren Bestandtheile eine verzögernde Wirkung zukommt. Aluminiumsulfat zu 1 Proc. verringert die Hydratationszeit eines „Langsambinders", die ohne Katalysator 415 Min. war, um 335 Min., die Hydratationszeit 220 Min. eines anderen um 220 Min. etwa. — Die Intensität der Wirkung ist am grössten bei dem Aluminiumchlorid. Statt um 335 Min. wird die Hydratationszeit eines Cementes um etwa 380 Min. verkürzt. Bei einer Verwendung von nur 0,9 Proc. Aluminiumchlorid fällt die Hydratationszeit eines „Langsambinders" von 307 Min. auf 87 Min. — Durch Zusatz oder Bildung von noch nicht 1 Proc. einer Aluminiumverbindung wird also ein „Langsambinder" in einen „Schnellbinder" umgewandelt. — Die Beziehung, welche zwischen dem schon vorhandenen Werthe der Hydratationsgeschwindigkeit und dem Betrage der Wirkung der positiven oder negativen Katalysatoren besteht, regelt der Satz, dass in den Fällen, in welchen die Reactionsgeschwindigkeit einen sehr kleinen Werth besitzt, der Katalysator eine grössere Wirkung erzielt als in denen, bei welchen die Hydratationszeit kleiner ist. — Die bisher geltende Ansicht, dass Chlornatrium ohne Einfluss auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Portlandcementes ist, scheint sich unter Umständen nicht zu bestätigen: ein „schnellbindender" Portlandcement von 4 bis 5 Min. Hydratationszeit konnte durch Zusatz von ungefähr 4 Proc. Chlornatrium in einen bedeutend weniger „schnell abbindenden" umgewandelt werden. Durch den Zusatz des Chlornatriums, welcher als negativer Katalysator, also verzögernd wirkt, wird seine Hydratationszeit um 50 Min. verlängert.

Abbinden des Cementes. Ljamin (Thonzg. 1902, 874) schliesst sich der Ansicht von Le Chatelier an, dass sich $3\,CaO\,.\,Al_2O_3$ bei der Hydratisirung des Trisilicats mit $Ca(HO)_2$ verbindend, ausfällt und

$$Al_2O_3\,.\,3\,CaO + Ca(HO)_2 + Aq. = Al_2O_3\,.\,4\,CaO\,.\,12\,H_2O$$

ergibt. Je mehr Thonerde im Cement vorhanden ist, je schneller fällt $Ca(HO)_2$, das sich bei der Grundreaction des Zerfallens des Trisilicats bildet, aus, dadurch beschleunigt sich auch das Erhärten des betreffenden Cements. Deswegen kann man auch nicht aus Thonen, in welchen das Verhältniss der Thonerde zur Kieselsäure sehr gross ist, einen langsam bindenden Cement herstellen. Die Neigung thonerdereicher Cemente zum schnellen Abbinden wird durch die Zugabe von Gips vermindert und auch dadurch, dass der frische, nach dem Trockenverfahren hergestellte Cement stets einiges $Ca(HO)_2$ enthält. Die trockene Mischung

ist niemals im Stande, eine innige Mischung der einzelnen Bestandtheile herbei zu führen. Nach dem Brennen hat der Klinker immer CaO, welches sich mit Wasser verbindet. $Ca(HO)_2$ und Gips vermindern die Schnelligkeit des Abbindens, da sie in Wasser löslich sind. Mit der Zeit aber (mehr oder weniger lange) verwandelt sich CaO in $CaCO_3$, und abhängig hiervon vergrössert sich die Schnelligkeit des Abbindens in mehr oder weniger starkem Grade. Gips geht mit dem Kalkaluminat eine Verbindung ein. Zuerst hat Candlot, nach ihm Deval bewiesen, dass Gips mit dem Aluminat die Verbindung $Al_2O_3 . 3\,CaO . 3\,CaSO_4$ eingeht. Beim Eingehen dieser Verbindung verliert der Gips selbstverständlich seine Fähigkeit, das Abbinden zu verlangsamen.

Zur Prüfung von Portlandcement auf Beimengungen empfiehlt A. Hauenschild (Thonzg. 1902, 515) Trennung des Pulvers mit Methylenjodid.

Die Adhäsionskraft der Mörtel bestimmte Féret (Thonzg. 1902, 2213).

Kalksulfoaluminat, aus Tricalciumaluminat und Calciumsulfat hergestellt, entspricht nach L. Deval (Thonzg. 1902, 1081 u. 1794) der Zusammensetzung

$$Al_2O_3 . 3\,CaO(SO_3CaO) + 28{,}5\,H_2O.$$

Constitution der hydraulischen Bindemittel. K. Zulkowski (Thonzg. 1902, 1726) bestreitet die Existenz von Tricalciumsilicat in Cement.

Verhalten der Magnesia in Portlandcement. A. Glässner (Chem. Ind. 1902, 507) versucht einen Kaolincement herzustellen nach

$$2\,(SiO_2 . CaO . MgO) \text{ und } (Al_2O_3 . CaO . MgO).$$

Die aus Kaolin und Dolomit hergestellte Mischung wurde auf das Feinste gepulvert, mit Wasser angemacht und zu einem Kegel geformt. Dieser wurde nach dem Trocknen an der Luft 8 Stunden im Segerofen auf einem Platinblech bei der höchst erreichbaren Temperatur gebrannt, wobei man eine nur wenig gesinterte Masse erhielt. Ein aus derselben mit Wasser angemachter Ballen band sehr langsam ab, und die mit dem Producte angestellten Hydratationsproben zeigten einen sehr geringen Hydratwassergehalt (nach 4 Wochen 1,91 Proc. statt der theoretischen 21,06 Proc.). Bei Wiederholung der Darstellung dieser Verbindung erhielt man nach achtstündigem Brennen im Heineckeofen eine fast geschmolzene, sehr harte, klingende Masse. Auch diese wurde mit Wasser zu einem Ballen angemacht, welcher in 2 Stunden abgebunden hatte und 24 Stunden auf einem feuchten Filtrirpapier liegen gelassen wurde. Darauf 3 Stunden mit Wasser gekocht, hielt er sich vollkommen unverändert, zeigte weder Sprünge noch Risse und erwies sich auch nach sechsmonatlichem Liegen unter Wasser als vollkommen volumbeständig. Er erreichte zwar eine bedeutende Festigkeit, liess sich aber an seiner Oberfläche mit dem Fingernagel noch ritzen. Weitere Versuche ergaben, dass ein Cement mit dem Sättigungsgrad 2, der, molecular gerechnet,

die Hälfte der Basen als Magnesia enthält, die andere Hälfte als Kalk, trotz des Gehaltes von 23,08 Proc. MgO, keine Treiberscheinungen zeigte, die Kochprobe bestand und sich 6 Monate unverändert unter Wasser hielt, während ein analog hergestellter Cement mit dem Sättigungsgrad 2,6 sich als deutlicher Treiber erwies. Nur die freie im Cement vorhandene Magnesia ist die Ursache der Treiberscheinungen.

Der hydraulische Modul des Portlandcementes. Nach O. Lieven (Thonzg. 1902, 981) ist in Russland die chemische Zusammensetzung des Portlandcements derart normirt, dass das Verhältniss $\frac{CaO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$ nicht kleiner als 1,7 und nicht grösser als 2,2 sein soll. In Frankreich ist im „Cahier des charges du service maritime des ponts et chaussées“ vorgeschrieben, dass das Verhältniss $\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO}$ nicht kleiner als 0,44 sein darf. In einigen russischen Fabriken gilt als

| | | |
|---|---|---|
| untere Grenze: | $CaO$ = | 67,64 Proc. |
| | $SiO_2$ = | 23,84 „ |
| | $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = | 8,12 „ |
| | | 99,60 |
| obere Grenze: | $CaO$ = | 70,96 Proc. |
| | $SiO_2$ = | 22,34 „ |
| | $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = | 5,96 „ |
| | | 99,26 |

Einwirkung von Kalksulfaten auf Cement. Nach Versuchen von L. Deval (Thonzg. 1902, 913) kann die Gegenwart des Kalksulfates in den hydraulischen Mörteln als die Ursache von Formänderungen und Volumenvergrösserungen betrachtet werden, welch' letztere 100 Proc. überschreiten konnte und welche die Neigung haben dürfte, die Festigkeit der Cemente zu vernichten. Nachdem die Volumenzunahme mit Fixation von Kalksulfate verbunden ist, scheint es nachgewiesen, dass diese Zunahme die Folge der Bildung von Sulfo-Aluminat ist, welch' letzteres durch die Verbindung des Kalksulfates mit dem Tricalcium-Aluminat entsteht. — In den Cementen, welche genügend Kalk enthalten, so dass ihr Thonerdegehalt sich gänzlich in Tricalcium-Aluminat umwandelt, wie in den Portlandcementen, setzt sich die Bildung von Sulfo-Aluminat bis zum Verbrauch des gesammten Thonerdegehaltes fort; es wird dadurch das Kalkaluminat neutralisirt und folglich ein Element der Erhärtung des Cementes angeschafft. — Wenn der gesammte Thonerdegehalt des Cementes zur Bildung von Sulfo-Aluminat verbraucht wird, scheint die Wirkung des Kalksulfates noch nicht beendet zu sein; es verbindet sich noch mit dem Cemente in einem Verhältniss, welches zwischen 34 bis 76 Proc. schwankt, und trägt zur Volumenzunahme und zur Zersetzung der Mörtel bei. — Auf einen Cement, welcher keine Thonerde enthält oder welcher nicht genug Kalk besitzt, womit die Thonerde sich im Tricalcium-Aluminat umwandeln könnte, ist das Kalksulfat, wie

es Le Chatelier nachgewiesen hat, ohne Einwirkung. — In Folge dessen sind es die thonigen Cemente mit niedrigem Hydraulicitäts-Modul, wie zum Beispiel die Portlandcemente, welche der Zersetzung durch Kalksulfat am meisten ausgesetzt sind.

Das specifische Gewicht von Portlandcement geht nach H. Kuppfender (Thonzg. 1902, 142) selbst auf 3,0 zurück. Besteht ein Cement im ganz frischen Zustande die Volumbeständigkeitsprobe, so ist er direct verwendbar, besteht er sie aber nicht, so wird er durch zeitweises Ablagern in den meisten Fällen zu einem ganz vorzüglichen volumbeständigen Cement werden, aber sein specifisches Gewicht wird auf 3,05 bis 3,00 herabgehen. Durch Ausglühen wird der Cement dem ursprünglichen Zustande nahe geführt und sein eigentlich specifisches Gewicht wird nie unter 3,1 gefunden werden. Aus diesen Gründen dürfte keine Fabrik Cemente zum Versandt bringen, die, wenn sie nicht volumbeständig waren, es durch Ablagern noch nicht geworden sind. Die Fabrik trägt demnach die Kosten der Lagerzeit und kann die Garantie leisten für volumbeständigen Cement, aber nicht in allen Fällen für ein specifisches Gewicht von 3,1, selbst nicht von 3,05 des unausgeglühten Cementes.

Bicalciumsilicat in Portlandcement. Nach O. Rebuffat (Thonzg. 1902, 1580) bildet sich das Bicalciumsilicat in den hydraulischen Producten bei einer Temperatur, welche derjenigen der Zersetzung des Calciumcarbonates fast gleich ist. Dieses Silicat ist an und für sich stark hydraulisch und bildet den activen Theil einiger natürlichen Cemente. Jeder Cement, der mehr als 2 Aeq. Kalk im Verhältniss zu $SiO_2 + Al_2O_3$ enthält, löst sich unter dem Einfluss eines langandauernden Brandes in Kalk, Bicalciumsilicat und Bicalciumaluminat auf und bildet ein stark treibendes Product. Das Treiben eines Cementes kann entweder von zu schwachem oder zu langem Brand herrühren, aber auch von einer niedrigeren Brenntemperatur als der normalen.

Tricalciumsilicat ist nach A. Meyer (Thonzg. 1902, 1895) in Portlandcement als wesentlicher Bestandtheil anzusehen.

Chemie des Portlandcementes. Nach F. Hart (Thonzg. 1902, 325) kann man aus der Einwirkung von Jodlösung auf $2\,CaO\,.\,SiO_2$ und $3\,CaO\,.\,SiO_2$ keinen sicheren Schluss ziehen auf die chemische Natur des Portlandcementes; es fehlt eben der Beweis, dass solche Schmelzproducte einheitliche chemische Verbindungen sind. — Hart glaubt ferner aus den Bestimmungen der Neutralisationswärmen des Cementklinkers des hydratisirten und deshydratisirten Cementes den Schluss ziehen zu dürfen, dass im Portlandcemente eine bedeutende Menge freien, gesinterten Aetzkalkes vorhanden ist, welcher sich während des Erhärtungsprocesses hydratisirt und diesen eben durch die Hydratation bedingt.

Constitution der schnellbindenden Cemente. Nach Rebuffat (Thonzg. 1902, 1454) werden schnellbindende Cemente nur durch das Brennen thonhaltiger Kalksteine von gewisser Zusammen-

setzung erhalten. Die beste Brenntemperatur ist 700 bis 800°. Gemische von Kaolin und Calciumcarbonat 24 Stunden lang bei 700 bis 800° gebrannt ergaben:

($2\,SiO_2Al_2O_3$) 3 CaO gar nicht schnellbindend,
($2\,SiO_2Al_2O_3$) 4 CaO schnellbindend,
($2\,SiO_2Al_2O_3$) 5 CaO schnellbindend,
($2\,SiO_2Al_2O_3$) 6 CaO sehr schnellbindend,
($2\,SiO_2Al_2O_3$) 7 CaO schnellbindend.

Die Gemische mit 6 und 7 CaO zeigen nach dem Brennen in hohem Grade die für Kalksteine, welche sich zur Fabrikation von Schnellbindern eignen, charakteristische Ausdehnung; die anderen Gemische haben sich nicht bedeutend ausgedehnt. Nach zweitägiger Einlagerung in destillirtes Wasser ist das Gemisch mit 6 CaO vollkommen fest und steinartig; unter den anderen sind die mit 3, 4 und 5 CaO noch weich und lassen sich zwischen den Fingern zu Pulver zerreiben; das mit 7 CaO ist auch weich und wird, zwischen den Fingern zerdrückt, teigig. — Diese Versuche beweisen, dass die freie Kieselsäure nicht nöthig ist, um einen schnellbindenden Cement zu bereiten, und dass, wenn man vom Silicat $2\,SiO_2Al_2O_3$ ausgeht, die beste Proportion $2\,SiO_2Al_2O_3 : 6\,CaO$ ist. Die Gemische von 4, 5, 6, 7 CaO sind weiterhin 12 Stunden lang zwischen 1100° und 1200° erhitzt worden. Die Gemische mit 4 und 5 CaO hatten nach dem Brennen nicht mehr die Eigenschaft, rasch zu binden; die mit 6 und 7 CaO waren noch raschbindend, aber nicht mehr so gut wie früher. Nachdem diese weitere zwei Tage zwischen 1200° und 1300° geglüht worden waren, banden sie anfangs unter starker Erhitzung, dann wurden sie teigig. Das Gemisch mit 6 CaO, das wiederum bei 1200° gebrannt wurde, blieb schnellbindend und wurde nicht mehr teigig. — Weitere Versuche sprechen zu Gunsten der anfänglichen Bildung (in der Reaction zwischen Thon und Kalk) eines Kieselaluminates, welches sich durch Brennen bei einer höheren Temperatur als 800° allmählich in ein Gemisch von Calciumsilicat und Calciumaluminat auflöst, eine Umwandlung, welche bei 1200° vollkommen ist. Enthält das Gemisch so viel Kalk, dass die gesammte Kieselsäure zu Bicalciumsilicat und die gesammte Thonerde zu Bicalciumaluminat wird, dann kann auch das Brennproduct von 1200° eine gewisse Schnelligkeit des Bindens bewahren, die es der Gegenwart des Aluminates verdankt. Dem Auftreten dieses zweiten Schnellbindens geht eine Zwischenpause voraus, in der das Product erst fest, dann teigig wird; das kann man in den Experimenten mit $2\,SiO_2 . Al_2O_3 + 6\,CaO$ sehen. Wenn das Gemisch nicht das obenerwähnte Kalkverhältniss hat, so vernichtet das Brennen bei 1200° das Schnellbinden: denn es löst die Additionsverbindung in bicalcisches Silicat und monocalcisches Aluminat.

---

## Mörtel, künstliche Steine.

Kalkofen mit regelbarem Rost von W. Siepen (D. R. P. Nr. 125077). — Schachtofen mit Halbgasfeuerung zum Kalkbrennen beschreibt Th. Gerhard (Thonzg. 1902, 103).

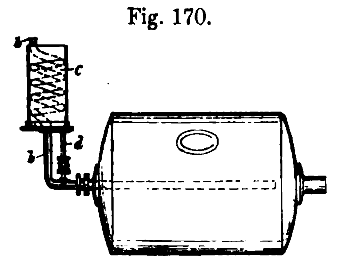
Verfahren zur continuirlichen Gewinnung von Kohlensäure und Kalk aus kohlensaurem Kalk mittels eines durch den Kalkofen und einen Regenerator beständig circulirenden geschlossenen Wasserdampfkohlensäurestromes unter Ableiten eines Theiles des Wasserdampfkohlensäuregemisches und Zuleiten von Wasser in den Gasstrom von G. M. Westmann (D. R. P. Nr. 130258) ist dadurch gekennzeichnet, dass dieses Zuleiten von Wasser in den Gasstrom noch vor dessen Eintritt in das hinter dem Kalkofen angeordnete, den Gasstrom treibende Gebläse erfolgt, zum Zwecke, unter gleichzeitiger directer Ausnutzung der Hitze des aus dem Kalkofen strömenden Gasstromes die Temperatur des Wasserdampfkohlensäuregemisches herabzudrücken und dadurch das Gebläse vor einer schädlichen Ueberhitzung zu schützen.

Die im Kalkbrennofen entwickelte Kohlensäure soll nach Gretler & Cp. (D.R.P. Nr. 133091) in einem eingehängten Kohlenschacht zu Kohlenoxyd reducirt werden (?).

Zur Herstellung von vollkommen gelöschtem Kalk wird nach W. Michaelis (D. R. P. Nr. 128050) ein Gemisch von Kalkbrei und staubförmigem Kalkhydrat, welches ungelöschte Kalktheile enthält, in Druckkesseln der Einwirkung von hochgespanntem Wasserdampf ausgesetzt.

Zum Hydratisiren von Aetzkalk wird nach Gebr. Forstreuter (D. R. P. Nr. 130501) der durch die Hydratisirungswärme entstehende Wasserdampf ausserhalb des mit der äusseren Luft durch ein Rohr oder dergl. in Verbindung stehenden Hydratisirungsbehälters *a* (Fig. 170) mittels einer Kühlvorrichtung *c* oder dergl. derart condensirt, dass er wieder als flüssiges Wasser in diesen Behälter zurückgelangt. Hierbei kann die Wärme des bei der Hydratisirung entstehenden Wasserdampfes dadurch nutzbar gemacht werden, dass das für die Condensation des Wasserdampfes benutzte Kühlwasser

Fig. 170.

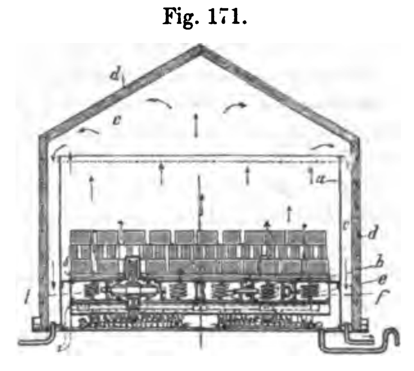


für die Hydratisirung der nächsten Charge als Hydratisirungswasser angewendet und zu diesem Zwecke durch ein Rohr *d* oder dergl. direct in den Hydratisirungsbehälter gelassen wird.

Um gebrannten Kalk wassererhärtend zu machen, wird nach E. Cramer (D. R. P. Nr. 126 525) der Weisskalk in Form von Stücken in dampfdicht geschlossenen Gefässen mit einer zum Hydratisiren unzureichenden Wassermenge zusammengebracht und das hierbei entstehende körnige Erzeugniss gemahlen.

Das Härten von Kalksandsteinen geschieht nach W. Schulthess (D. R. P. Nr. 131 104) durch Einwirkung von ungespanntem Wasserdampf, welcher vor seinem Eintritt in den Härteraum überhitzt worden ist. Zur Ausführung dieses Verfahrens dient eine Dämpfkammer, deren oben offener Behälter *a* (Fig. 171) mit einem durchbrochenen Zwischenboden *b* versehen und von allen Seiten von einem freien Raum *c* umgeben ist, welcher seitlich und nach oben durch einen gut isolirenden Mantel *d* dicht abgeschlossen ist. Unter dem Zwischenboden *b* sind Ueberhitzer angeordnet, deren Kesselraum *e* von metallenen Rohrschlangen *f* durchsetzt ist, welche von einem Heizmittel umspült sind, so dass der zu überhitzende Dampf auf der unteren Seite des Kesselraumes in die Rohrschlangen eintritt und auf der oberen Seite überhitzt austritt und die dort aufgestapelten Steine umspült.

Fig. 171.




Nachbehandlung mit Dampf gehärteter Kalksandsteine mittels Kohlensäure. Nach Wachtel & Cp. (D. R. P. Nr. 126 552) werden die mit Dampf gehärteten Kalksandsteine zur Umwandlung des noch ungebundenen Kalkes in Calciumcarbonat mit einer Lösung von kohlensaurem Ammonium behandelt.

Herstellung von durch Kohlensäure unangreifbaren Kalksandsteinen. Nach H. Meurer und F. T. Bormann-Zix (D. R. P. Nr. 128 477) werden die in bekannter Weise durch Bildung von Kalkcarbonaten und Kalksilicaten aus Kalksandsteingemischen hergestellten Kalksandsteine dadurch gegen die Einwirkung von Feuchtigkeit und Kohlensäure widerstandsfähig gemacht, dass ihre Oberfläche ganz oder theilweise mit flüssiger oder gasförmiger Flusssäure behandelt wird.

Die Herstellung von Kalksandgemengen in Mischtrommeln geschieht nach H. Schön (D. R. P. Nr. 135 357) unter Einleitung heisser Pressluft.

Zur Herstellung von Kalksandgemischen wird nach G. Luther (D.R.P. Nr. 134 254) das Kalkpulver mittels Dampfstrahles

über den Sand gestreut. — R. Oehme (D. R. P. Nr. 133 944) will die Mischung von Kalk, Sand und Wasser in einer Atmosphäre von Stickstoff oder Wasserstoff vornehmen (?).

Das Färben von kalkhaltiger Kunststein- oder Mörtelmasse nach Pat. 113 818 ist nach W. Schulthess (D. R. P. Nr. 133 618) dahin abgeändert, dass der Kunststein- oder Mörtelmasse fertig gebildetes Farbstoffkalksalz zugesetzt wird.

Färben von Kalksandsteinen mit zerstäubter Farbstofflösung. Nach H. Ahrens (D. R. P. Nr. 129 032) werden die Kalksandsteine während des bekannten Erhärtungsprocesses unter gespanntem Dampf mit zerstäubter Farblösung behandelt, wodurch eine gleichmässige Färbung der in Erhärtung begriffenen Steine gewährleistet wird.

Herstellung von Magnesiacement. Nach L. Preussner (D. R. P. Nr. 126 178) werden zur Erzielung eines wetterbeständigen Magnesiacements die in den Rohstoffen vorkommenden schwefelsauren Verbindungen durch Zusatz von Barythydrat oder Witherit entweder vor der Vermischung ausgeschieden oder während der Vermischung gebunden.

Die Herstellung von Kunststeinen aus Magnesiacement geschieht nach P. Reiche (D. R. P. Nr. 131 166) in der Weise, dass die bekannte trockene Mischung aus Magnesiamehl und Füllstoffen vor der Zumischung von Chlormagnesiumlösung zwecks Erzielung sehr fester Steine mit Natriumsulfitlösung versetzt wird.

Das Verfahren zur Herstellung eines Magnesiacementes gemäss Pat. 105 523 wird nach J. Steiger (D. R. P. Nr. 128 864) in der Weise erweitert, dass an Stelle einer Lösung von Wasserglas festes, gepulvertes Wasserglas oder andere leicht aufschliessbare Silicate, wie Schlacken, Trass, Puzzolan, Santorinerde, Basalt, Granit u. s. w. verwendet werden.

Herstellung von künstlichem Bimsstein. Für Schleifzwecke sehr geeignete Bimssteinkörper werden nach C. Diesler (D. R. P. Nr. 129 294) in der Weise hergestellt, dass natürlicher Bimssand mit verdünnter Alkalilauge zu einem Brei eingekocht und aus letzterem durch plötzliche Erhitzung das Wasser ausgetrieben wird, zum Zweck, die gebildete Masse porös zu machen.

Brennen von Gips. Nach G. Körner (D. R. P. Nr. 135 932) werden aus dem Brenngute bei seinem Durchgange durch die Wärmequelle nach einander immer grössere Stücke ausgesiebt, zum Zweck, die feinsten Theile zuerst und die gröbsten Stücke zuletzt dem Einflusse der Hitze zu entziehen. Als Ausführungsbeispiel dient eine Siebtrommel aus Lochblechen, deren Lochgrösse allmählich zunimmt.

Vorrichtung zur Herstellung von Welldielen aus Gips oder dergl. in Formen. Nach R. Grimshaw (D. R. P. Nr. 131 103) wird die glatte Fläche der Gipsdielen auf dem Boden der

Form und die gewellte von den auf die Form gelegten Profilstäbchen gebildet.

Herstellung eines hydraulischen Bindemittels. Nach O. Berkhoff (D. R. P. Nr. 125 803) wird dieses erhalten durch Zusatz einer geringeren oder grösseren Menge Gips zu einem bekannten Gemenge von Calciumoxyd und Kalkhydrat.

Herstellung von Gipsplatten. Nach M. Storp (D. R. P. Nr. 126 141) werden Gipsplatten in der Weise hergestellt, dass dem Gips etwa $^1/_8$ seiner Gewichtsmenge an Chlormagnesium zugesetzt und das Gemenge darauf mit wenig Wasser angemacht und zu Platten gepresst wird.

Herstellung künstlicher Steinmassen aus gebranntem Gips. Nach C. Raspe (D. R. P. Nr. 129 609) wird Gips mit den Oxyden oder Hydroxyden des Magnesiums, Aluminiums oder Zinks o. dgl. und Wasser angerührt und geformt.

Nach dem ferneren Zusatz D. R. P. Nr. 133 983 kann der Gips durch Schwerspath, Kaolin oder Schwefel ersetzt werden.

Leichte und haltbare Kunststeine werden nach M. Cordes (D. R. P. Nr. 134 948) in der Weise hergestellt, dass in Wasser vertheiltem Gips Torfabfälle, Koksgrus und Baryumhydroxyd oder Baryumcarbonat zugesetzt und diese Mischung in Formen gegossen wird.

Das Imprägniren von aus Asbestfasern u. dgl. hergestellten Gegenständen mittels Kieselsäure geschieht nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 128 253) in der Weise, dass als Imprägnirungsmittel organische Siliciumverbindungen, wie Siliciumester, zur Anwendung kommen, deren Siliciumgehalt durch Wasseraufnahme in Kieselsäure übergeht.

Nach dem Zusatz D. R. P. Nr. 132 698 sollen an Stelle der Siliciumester oder deren Lösungen die bei der Herstellung der Ester aus den benutzten Verbindungen entstehenden Gemische verwendet werden.

Aus Asbest und Glimmer ohne Klebstoff bestehendes Isolir- und Dichtungsmaterial wird nach M. Raphael (D. R. P. Nr. 131 347) in der Weise hergestellt, dass Asbest- und Glimmerschichten abwechselnd über einander gelegt und nach Anfeuchten mit Wasser zusammengepresst werden.

Die Herstellung feuersicherer Körper aus Asbest und Kreide o. dgl., welche mit einem Silicat durchtränkt und mit Kohlensäure behandelt werden, geschieht nach R. J. Friswell (D. R. P. Nr. 133 648) in der Weise, dass die mit einer Silicatlösung getränkten und noch feuchten Gegenstände frei aufgehängt und, ohne in eine Flüssigkeit zu tauchen, mit Kohlensäure behandelt werden.

Isolirmörtel wird nach H. Christen (D. R. P. Nr. 125 891) erhalten durch Zusatz einer Mischung von Asbest und Infusorienerde zu einem bekannten Mörtel aus Theer und Koksgrus oder Sand.

Eine säurebeständige und als Isolirmittel für elektrische Zwecke geeignete Masse wird nach J. Jungbluth (D. R. P.

Nr. 131 545) in der Weise hergestellt, dass fein gepulverte und geschlämmte Infusorienerde unter fortwährendem Rühren mit geschmolzenem Paraffin oder Erdwachs oder mit beiden Stoffen vermengt wird, bis eine breiig-flüssige Masse erhalten wird.

Die Betonmasse, welche insbesondere zur Herstellung von Gefässen aus Betoneisenconstruction und zum Auskleiden eiserner Gefässe, besonders Cellulosekocher u. s. w. geeignet ist, besteht nach L. Nobis (D. R. P. Nr. 128 830) aus einer Mischung von Faserasbest (Asbestik), Asbestmehl, Hochofenschlacke und Portlandcement. Zwecks Erhöhung der Festigkeit wird diese Betonmasse mit Einlagen von Asbestgespinnstlitzen versehen, die mit einer Mischung von Glasmehl, Asbestmehl und Wasserglas getränkt sind.

Das Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus gekörnter Hochofenschlacke besteht nach J. C. Meurer (D. R. P. Nr. 128 310) darin, dass das in den geschlossenen Formen befindliche angefeuchtete Schlackenpulver der Einwirkung heisser Feuergase, heisser Luft o. dgl. ausgesetzt wird.

Kunststeine o. dgl. aus Schlackensand und hydraulischen Bindemitteln werden nach H. Szumann (D. R. P. Nr. 130 608) hergestellt aus einem bekannten Gemenge von Schlackensand und hydraulischen Bindemitteln, welchem zwecks Erhöhung der Zähigkeit und zur Verringerung des specifischen Gewichtes Schlackenwolle zugesetzt ist.

Vorrichtung zur Behandlung von Schlacke mit Gasen von Fellner und Ziegler (D. R. P. Nr. 126 376 und 128 309).

Mörtel- oder Kunststeinmasse wird nach H. Meurer (D. R. P. Nr. 132 410) aus Kalk, Sand, Asphalt und erforderlichenfalls Thon in der Weise hergestellt, dass die Sandkörner, und zwar sämmtlich oder nur zum Theil, zunächst für sich mit einer Hülle geschmolzenen Asphalts oder ähnlichen Materials umgeben und dann erst die übrigen Bestandtheile der Mischung zugesetzt werden.

Korksteine aus Korkklein, Thonbrei und Pech werden nach A. Haacke (D. R. P. Nr. 133 034) in der Weise hergestellt, dass das Korkklein zunächst mit heissem Thonbrei gemischt und der Mischung darauf dünnflüssiges, auf etwa 200° erhitztes Pech zugesetzt wird.

Gussasphaltplatten werden nach Schliemann & Cp. (D. R. P. Nr. 127 165) in der Weise hergestellt, dass der Gussasphalt gemahlen und das erhaltene Pulver wie bei der bekannten Herstellung gepresster Platten aus Stampfasphaltpulver weiter verarbeitet wird, d. h. nur leicht, also unter Vermeidung des Schmelzens, erwärmt und in diesem Zustande zu Platten gepresst wird.

Asphaltähnliche Masse, welche hauptsächlich zum Verschneiden von natürlichem Asphalt dient, wird nach G. F. Culmer (D. R. P. Nr. 125 734) aus natürlichen flüssigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere aus den schwerflüssigen Rückständen der Petroleum-Raffi-

nerie in der Weise hergestellt, dass die natürlichen Oele bei einer 100° übersteigenden Temperatur, ohne jedoch eine Pechbildung herbeizuführen, einer mehrstündigen Behandlung mit in dieselben eingeblasenen Luftströmen ausgesetzt werden, zum Zwecke, den Gehalt an in Schwefelkohlenstoff löslichen „Asphaltinen“ auf Kosten der in Petroleumäther löslichen „Petroline“ zu steigern.

Die Herstellung fester Körper aus Füllstoffen und aus bei gewöhnlicher Temperatur festen Bindemitteln (z. B. Harz), welche durch Lösungsmittel in bindungsfähigem Zustand versetzt werden, geschieht nach Orth & Cp. (D. R. P. Nr. 125 599) in der Weise, dass das Lösungsmittel den zu bindenden pulverförmigen Füllstoffen oder einem Bestandtheile derselben einverleibt wird, bevor das Bindemittel hinzugesetzt wird, zu dem Zweck, die Vermischung der verschiedenen Stoffe in Pulverform vornehmen zu können.

Zur Herstellung von Baumaterialien aus Gemischen von vegetabilischen Einlagen, wie Holz, Holzspäne, Stroh o. dgl., mit mineralischen Bindematerialien, wie Gips, Cement o. dgl., werden nach A. Skrobanek und A. König (D. R. P. Nr. 130 314) die vegetabilischen Einlagen zunächst durch Kochen mit einer Boraxlösung und nach Entfernung des Ueberschusses derselben durch eine weitere Abkochung mit Eisenchlorür und Thonerdeacetat, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Borsäure, behandelt und nach Entfernung des Ueberschusses der zweiten Behandlungsflüssigkeit mit dem Bindematerial (Gips, Cement u. s. w.) gemischt und unter Zusatz von Aluminiumsulfatlösung in eine formbare Masse umgewandelt und geformt.

Zur Herstellung eines kunstholzartigen Baumaterials unter Anwendung von frischen vegetabilischen Materialien, wie Holzschliff, Holzspäne und Strohhäckerling, welche in der Metallsalzlösung gekocht worden sind, werden nach W. Decker (D. R. P. Nr. 133 253) diese Materialien mit pulverisirter Braunkohle und Torf unter Zusatz von schwefelsaurer Thonerde vermengt, worauf die so erhaltene Masse nach ihrer Trocknung einem Bade von borsaurem Natron ausgesetzt und darauf in bekannter Weise mit Bindemitteln vermengt und geformt wird.

Schmelzbarkeit des Kalkes. H. Moissan (C. r. 134, 136) konnte durch Erwärmen mit einer Bunsenflamme kein Schmelzen hervorrufen, doch fand eine schwache Destillation statt. In einem Ofen von Deville und Debray mit Sauerstoff und Wasserstoff erhitzt, ergab sich noch keine Spur Verflüssigung, während die Verdampfung stärker war. Zusatz von Silicat rief oberflächliche Verflüssigung hervor. Nur wenn die Mischung des Knallgases richtig war, ergab sich eine schwache Verflüssigung auch des reinen Kalkes an der Oberfläche. Im elektrischen Ofen kann man leicht einen Sumpf von geschmolzenem Kalk erhalten. Dabei findet Destillation statt, und man erhält Krystalle des cubischen Systems, die nicht auf polarisirtes Licht wirken. Die Dichte des geschmolzenen Kalkes ist 3,4, während die des bei 1500° aus Marmor ge-

wonnenen 3,3 beträgt; die Neutralisationswärme mit HCl ist dieselbe. — Kohle wird vom geschmolzenen Kalk sehr lebhaft zu Carbid gelöst

$$CaO + 3\,C = CaC_2 + CO;$$

ist aber Kalk im Ueberschuss vorhanden, so bildet sich Calciummetall, welches sich verflüchtigt

$$CaC_2 + 2\,CaO = 3\,Ca + 2\,CO.$$

Silicium löst sich ebenfalls leicht und gibt ein basisches Calciumsilicat. Chrom gibt eine Verbindung $Cr_2O_3\,4\,CaO$. Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel lösen sich ebenfalls und geben lebhaft gefärbte Verbindungen.

Eine Mörteluntersuchung beschreibt F. M. Meyer (Thonzg. 1902, 1522); die Feststellung des angewandten Kalkes zum Sande bot besondere Schwierigkeiten.

Zur Bestimmung des in Aetzkalk befindlichen Gehaltes an Calciumoxyd ohne Analyse geschieht nach J. F. Thiessen (Thonzg. 1902) in der Weise, dass der Kalk zunächst mit überschüssigem Wasser abgelöscht und dann getrocknet wird, so dass die Gewichtszunahme die Menge des chemisch gebundenen Wassers bedeutet:

| Gehalt an CaO (reinem Kalk) | Bei einer Wasseraufnahme von |
|---|---|
| 50 Proc. | 16,05 Proc. |
| 55 | 17,66 |
| 60 | 19,26 |
| 65 | 20,87 |
| 70 | 22,47 |
| 75 | 24,08 |
| 80 | 25,68 |
| 85 | 27,29 |
| 90 | 28,89 |
| 95 | 30,50 |
| 100 | 32,10 |

Kalkcalorimeter zur Bestimmung der beim Löschen des Kalkes frei werdenden Wärme empfiehlt Stiepel (Thonzg. 1902, 583).

Härten von Kalksandsteinen mittels Dampfdruck. Nach J. F. Thiessen (Thonzg. 1902, 1448 u. 1482) wird beim Einleiten in die Härtekessel des 170° heissen Dampfes dieser so lange verflüssigt, bis die eingesetzten Formlinge über 100° heiss sind. Da nun der Formling nur etwa 5,5 Proc. Wasser enthält, aber ungefähr das Doppelte bis zur Sättigung aufnehmen kann, so läuft das Condenswasser nicht herunter, sondern dringt in den Formling ein. Nur wenn der Formling so viel Wasser hat (etwa 10 Proc.) und so fest zusammengepresst ist, dass kein Wasser eindringen kann, was bei sehr feuchtem Sand im Winter vorkommt, so muss das Condenswasser an den Steinen herunterlaufen. In Folge dessen bilden sich dann Blasen an der Steinoberfläche oder der Stapel fällt überhaupt zusammen, wenn zu viel Steine auf einander gesetzt sind und die unterste Schicht aufgeweicht wird. — Sobald der Dampfdruck über 1 Atm., die Temperatur also über 100° beträgt, erreicht auch die Aussenfläche der Formlinge annähernd dieselbe

Temperatur und es findet kein Condensiren an den Steinflächen mehr statt. Der heissere Dampf wird vielmehr mit dem ebenfalls über 100° heissen Oberflächenwasser des Formlings durch Wärmeaustausch geschwängert und sinkt in Dampfform, da spec. schwerer wie der Frischdampf, langsam nach dem Condenswasser in den unteren Theil des Kessels. Das Formwasser in dem Innern des Formlinges dringt bei dem Erhitzen ebenfalls nach aussen und theilt sich dort dem Dampfe mit. — H. Schön (das. S. 1788) und H. Bachl (das. S. 1684) machen Bemerkungen dazu.

Thonzusatz zur Kalksandsteinrohmasse. Nach F. Seifarth (Thonzg. 1902, 1194) erleichtert zwar der Thongehalt des Sandes oder ein Zusatz von Thon die Herstellung der Steine, es muss aber der Kalkzusatz ein grösserer sein oder der thonhaltige Sand bez. der Thonzusatz muss erst scharf geröstet werden. — J. C. Meuer (das. S. 940) empfiehlt Thonzusatz.

Kalksandsteinindustrie. Auf den Streit H. Bachl, H. C. Meurer und L. Friedmann sei verwiesen (Thonzg. 1902, 1250, 1370, 1406 u. 1543).

Künstliche Steine. M. Störmer (Sprechs. 1902, 1598) untersuchte folgende Massen:

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Sand, grob | 100 | — | — | — |
| Sand, fein | 25 | — | 100 | 100 |
| Sand, gemahlen | — | 200 | — | — |
| Scharfkantige Quarzstückchen | — | — | 100 | 75 |
| Thon, geglüht | 75 | 3 | 28 | 28 |
| Kreide | 10 | 25 | 10 | 10 |
| Gelöschter Kalk | 15 | — | 15 | 15 |
| Wasserglaslösung von 30° Bé. | 40 | 20 | 40 | 40 |
| | 265 | 248 | 293 | 268 |

Masse I und II zeigten nach 8 Tagen eine Druckfestigkeit von 140 k auf 1 qc, Masse III eine solche von 200 k, Masse IV, aus der die Probewürfel unter einem Drucke von 200 k auf 1 qc Grundfläche hergestellt waren, zeigte nach dem Trocknen von 1 Tag an der Luft und dann 12 Stunden lang bei 50° eine Druckfestigkeit von 340 k auf 1 qc Grundfläche. Wurde bei Masse II der feine Sand theilweise durch scharfkantige splitterige Quarzkörner ersetzt, so wurde nach 8 Tagen eine Druckfestigkeit von 160 k erzielt. Mit erhöhtem Thongehalte wird die Sprödigkeit geringer, der Stein lässt sich besser behauen, aber die grössere Zähigkeit der Steine lässt sich hierbei nur auf Kosten der Festigkeit erreichen.

Versuche mit Gipsmörteln wurden von M. Gary (Thonzg. 1902, 984 u. 1220) ausgeführt. Auf den Verlauf der Abbindung ist das Alter des Gipses bez. sein Wassergehalt von wesentlichem Einfluss. Das einfachste Verfahren zur Feststellung der Raumbeständigkeit von Estrichgips ist die Beobachtung in den Nadelringen von Le Chatelier. Für feinere Dehnungsmessungen ist der Apparat von Bauschinger

geeignet. Die Versuche auf Festigkeit haben zu befriedigend übereinstimmenden Ergebnissen noch nicht geführt. Die Ursachen der wiederholt beobachteten starken Abweichungen haben noch nicht aufgefunden werden können. Allgemein ist aus den Festigkeitsversuchen zu schliessen, dass der Estrichgips bei feuchter Lagerung (etwa unter feuchtem Sande) die höchsten Festigkeiten erreicht. Die trocken aufbewahrten Proben ergaben weit geringere Festigkeiten. — Wie lange der Gips feucht gehalten werden muss, um nahezu die Höchstfestigkeit zu erlangen, ist noch nicht festgestellt. Erhärteter Gips verhält sich im Uebrigen in Bezug auf seine Festigkeit wie jeder andere steinartige Körper. Die Festigkeit im trockenen Zustande ist höher als die im nassen. Frischer Gips erlangt schneller seine Endfestigkeit als abgelagerter. Auch frischer Gips hat nach 4 Wochen seine Endfestigkeit noch nicht erreicht. Das Schlagen der bereits erstarrten Gipsmasse scheint die Festigkeit zu erhöhen; inwieweit Wassergehalt und Alter des Gipspulvers hierauf von Einfluss sind, müssen erst ausgedehntere Versuche mit Gipsen verschiedenen Ursprungs ergeben. Frost vermag bereits abgebundenen Gipsmörtel nicht wesentlich zu schädigen.

---

V. Gruppe.

# Apparate.

## Elektrische Apparate.

Zur Herstellung einer Platinelektrode schmilzt man nach W. C. Heräus (D. R. P. Nr. 132 588) in die Wandung eines Glasrohres *a* (Fig. 172) senkrecht über einander eine grössere Anzahl (je nach der Stromstärke, für welche die Elektrode bestimmt ist) von dünnen Platinstiften *b* ein, so dass diese einerseits frei in das Innere des Rohres hineinragen, andererseits so weit aus der Röhre herausstehen, als die Blechelektrode breit werden soll. Nunmehr schweisst man einen Platinfoliestreifen *c* derart auf die Platindrähte auf, dass die eine Kante des Streifens dicht an dem Glasrohr anliegt. Füllt man nun das Glasrohr mit Quecksilber oder einer Metalllegirung, so kann man unter Vermittelung dieser Füllung der Elektrode je nach Anzahl der Drähte beliebige Strommengen ohne jeden Spannungsverlust zuführen und gleichmässig über dieselben vertheilen. — Um Elektroden von sehr grosser Oberfläche zu erhalten, spannt man zwischen mehreren der beschriebenen Elektroden angeschweisste Platinfolien oder Platindrahtnetze aus.

Fig. 172.

Dauerhafte und bei der strengsten Schmelzarbeit aushaltende Elektroden lassen sich nach O. Vogel (D. R. P. Nr. 137 436) nur dadurch herstellen, dass man Silicium- oder Borcarbid benutzt, um daraus Hüllen oder Mäntel herzustellen, in denen der Kern aus Kohle oder Graphit steckt. Man hat dabei darauf zu achten, dass der schützende Mantel kürzer ist, damit die Anschlussflächen frei bleiben. Der Kern soll locker in dem Mantel stecken, damit sich Unterschiede in der Ausdehnung beider Körper ausgleichen können. Darum wird der Kern zunächst mit einer verbrennlichen Schicht umgeben, deren Stärke dem gewünschten Zwischenraum entspricht. Als solche Stoffe sind Holz, Papier, Gewebe bekannt und allgemein verwendet. Darüber wird dann der Mantel gepresst, welcher aus einer Mischung der Stoffe von

nur einem oder beider Carbide hergestellt wird. An Stelle dieser Stoffmischung kann man auch das gepulverte und fertige Carbid mit einem Bindemittel, z. B. Theer, Leim u. s. w. über den Kern pressen. In beiden Fällen muss dieser Mantel erst getrocknet und wie jede andere Elektrode gelind gebrannt werden, damit die Masse so viel Festigkeit erhält, dass sie ohne Schaden die weitere Behandlung aushält. Diese so vorbereitete Elektrode wird dann unter Strom gebracht und in dem Falle, dass nur die Stoffe zur Herstellung des Carbids in der Masse des Mantels enthalten sind, in einer sauerstofffreien Atmosphäre bearbeitet, während in dem Falle, dass fertiges Carbid verwendet wird, diese Vorsicht nicht erforderlich ist. Die Stromstärke muss dabei so hoch gewählt sein, dass die Hitze in der Elektrode die der Carbidbildung mindestens erreicht.

Graphitiren von Kohlenelektroden. Nach Acheson Graphite Cp. (D. R. P. Nr. 133 592) bestehen die Sohle und die Wände des etwa 9 m langen Ofens (Fig. 173 u. 174) aus feuerfesten Steinen. Von den Stirnwänden *b* werden die Elektroden *c*, welche den

Fig. 173.

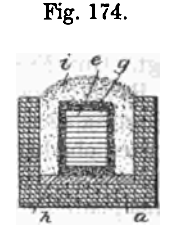



Fig. 174.

Strom von aussen zu- und ableiten, gehalten. Diese Elektroden bestehen aus amorpher Kohle und haben einen entsprechend grossen Querschnitt. Sie sind durch Kabel *d* mit der Elektricitätsquelle $d^1$ verbunden. Die zu graphitisirenden Platten *e* sind in gering leitenden Stoff *g* (z. B. Koksgries) eingebettet. Die Sohle *a* des Ofens ist mit einer Lage *h* aus feuerbeständigem Stoff, z. B. Siliciumcarbid, bedeckt. Oben und an den Längsseiten sind die Elektrodenstapel mit einer Hülle *i* aus feuerbeständigem Stoff, z. B. einem Gemisch von Koksgries und Sand, umgeben. — Nachdem die Stirnwände des Ofens mit den Elektroden *c* und die Sohlenschicht *h*, welche vortheilhaft 2,5 cm Dicke hat, hergestellt sind, breitet man über die Schicht *h* eine ungefähr 5 cm hohe Schicht *g* von Koksgries aus und baut auf diese die zu graphitisirenden Kohlenstäbe oder Platten in einem oder mehreren Stapeln so auf, dass dieselben in ihrer längsten Ausdehnung den Stirnwänden parallel liegen. Zwischen den einzelnen Stapeln lässt man Zwischenräume von ungefähr 25 mm. Jeder Stapel erhält ferner eine Höhe von ungefähr 45 cm. Alsdann werden die äusseren Seitenwände, welche aus losen Steinen bestehen, hergestellt und parallel zu diesen im Abstand von ungefähr 6 cm von den Stapeln *e* auf beiden Seiten Eisenbleche aufgestellt. In die Räume zwischen den

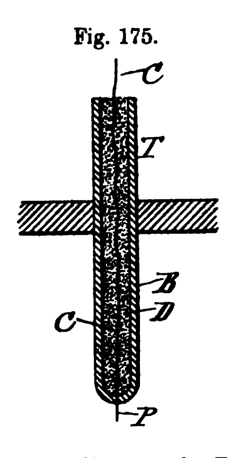
Eisenblechen und den Seitenwänden des Ofens wird eine Mischung *i* aus Koksgries und Sand, in den Raum zwischen den beiden Eisenblechen dagegen gekörnter Koks bis zu der in der Zeichnung angegebenen Höhe eingebracht, welcher gleichzeitig die Zwischenräume zwischen den Stapeln *e* ausfüllt. Darauf werden die Eisenbleche herausgenommen. Ueber das Ganze wird schliesslich eine etwa 40 cm hohe Deckschicht des Koks- und Sandgemisches *i* gebracht. Wird der Ofen sodann mit einem Strom von 210 Volt und 1400 Amp. in Betrieb gesetzt, so erfolgt eine mehr oder weniger rasche Steigerung der Stromstärke, die bei gleich gehaltener Spannung nach 5 Stunden ungefähr 3000 Amp. erreicht hat. Hierauf wird die Spannung allmählich herabgemindert, während die Stromstärke noch weiter steigt, bis nach ungefähr 24 Stunden bei einer Spannung von 60 Volt und einer Stromstärke von 9000 Amp. der Graphitirungsprocess beendet ist. Nach genügender Abkühlung des Ofens und seines Inhaltes werden die äusseren Seitenwände sowie die Sand- und Koksschicht entfernt und die Elektrodenplatten, die mehr oder weniger vollständig in weichen Graphit umgewandelt sind, herausgenommen. — Es hat sich ergeben, dass eine wirthschaftliche Graphitisirung wesentlich von der Menge und Art des Packungsmaterials *g* abhängt. Gute Ergebnisse werden besonders dann erhalten, wenn 16 Proc. des Raumes zwischen den Zu- und Ableitungselektroden *c* von dem Packungsmaterial eingenommen werden, und wenn die Menge des letzteren oberhalb und unterhalb wie an den Seiten der Stapel *e* möglichst gering ist, also gerade nur ausreicht, die zu graphitisirenden Kohlenplatten vor der Wirkung der dem Kokssandgemische *i* entströmenden Dämpfe zu schützen. — Wenn Kohlenstäbe oder Kohlencylinder graphitisirt werden sollen, so empfiehlt es sich, die so in dem Ofen anzuordnen, dass sie sich mit ihren Längsseiten berühren. Packungsmaterial braucht dann zwischen dieselben nicht gebracht zu werden. Die Steigerung des Leitungswiderstandes und die damit verbundene Erhöhung der Temperatur wird dadurch hervorgebracht, dass die Berührungsflächen der einzelnen Stäbe oder Röhren sehr klein sind, wodurch gleichzeitig an diesen Stellen eine sehr hohe Stromdichte hervorgerufen wird.

Kathodenträger für elektrolytische Zwecke von J. Matthews (D. R. P. Nr. 128 537) ist dadurch gekennzeichnet, dass das untere Ende des zellenartigen, seitlich offenen Kathodenhalters, in welchem die Kathodenplatten durch Führungen gehalten werden können, mit einem trogartigen Behälter zur Aufnahme des von den Kathoden abfallenden Metalls versehen ist.

Elektrode für Elektrolyse von H. Carmichael (D. R. P. Nr. 124 404) soll besonders für die Elektrolyse von Chlornatrium (vgl. S. 344) dienen. Der taschenförmige Schutzbehälter *T* (Fig. 175 S. 494) für die Elektrode besitzt zweckmässig die Form einer Röhre *B*, welche an ihrem unteren Ende geschlossen und an ihrem oberen Ende offen ist und im Wesentlichen der Form nach einem gewöhnlichen Reagenzglas entspricht. An dem geschlossenen Ende der Röhre *T* ist ein kurzer

Draht *P* von gegen chemische Einflüsse widerstandsfähigem, leitendem Material, wie z. B. Platin, in die Röhrenwand eingeschmolzen, oder auf andere Weise so durch dieselbe hindurchgeführt, dass ein völlig dichter Schluss zwischen der Oeffnung in der Röhrenwand und dem Draht *P* besteht. Das eine Ende des Drahtes *P* ragt in die Schutzröhre hinein, während das andere Ende aus derselben herausragt und sich in die Anodenkammer des Apparates hinein erstreckt. Das aus der Schutzröhre herausragende Ende des Drahtes *P* ist dazu bestimmt, an die frei im Elektrolyten angeordneten Theile der Elektroden angeschlossen zu werden. Ein Draht *C* aus Kupfer oder einem anderen leitenden Material, welches zwar den im Apparat wirkenden Einflüssen nicht zu widerstehen vermag, dagegen verglichen mit einem widerstandsfähigen Leiter wenig kostbar ist, steht in metallischer Verbindung mit dem in die Schutzröhre *T* hineinragenden Ende des Drahtes *P* und führt von demselben aus der Röhre *T* heraus nach dem Zuleitungsdraht oder einer Abzweigung desselben. Die Schutzröhre *T* ist gefüllt oder vollgestopft mit einem zähen Isolirmaterial *D*, z. B. Asphalt, Harz oder Paraffin, Ceresin oder mit Mischungen derartiger Stoffe. Der Schmelzpunkt des Ceresins kann dabei durch Zusatz von Carnaubawachs nach Bedarf erhöht werden. — Die Consistenz des Isolirmaterials wird so gewählt, dass bei der erhöhten Temperatur, welche sich in einem elektrolytischen Zersetzungsapparat während des Betriebes einstellt, die Existenz von Sprüngen und Rissen im Innern der Isolirmasse, wodurch ein Eindringen des Elektrolyten in die Schutzröhre und zu dem Leiter *C* ermöglicht werden könnte, völlig ausgeschlossen, die Masse vielmehr so erweicht ist, dass sie den von ihr eingenommenen Raum völlig lückenlos ausfüllt.

Fig. 175.



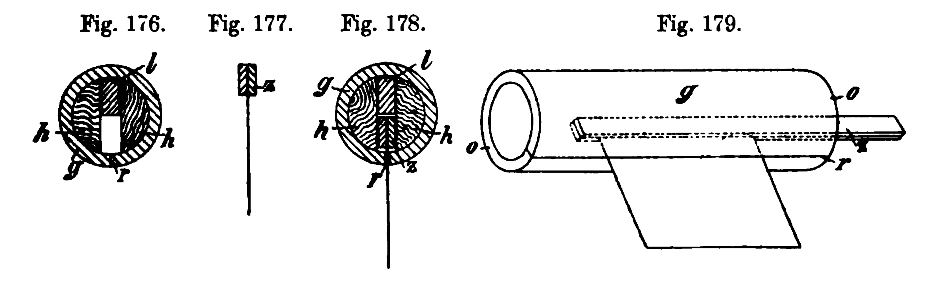

Poröse Körper für elektrolytische Zwecke. C. Combes und A. Bigot (D. R. P. Nr. 136 273) bezwecken die Herstellung mehr oder minder poröser Stoffe in Form von Platten, Gefässen, Röhren u. s. w., die in oxydirendem Feuer gebrannt werden, und widerstandsfähiger sind als die bis jetzt gebrauchten Diaphragmen, und welche zu den verschiedensten Anwendungen, besonders für die nasse Elektrolyse bestimmt sind. Wenn es sich z. B. um die Elektrolyse der Chloralkalien handelt, so widerstehen sie sehr gut der Einwirkung der Alkalien, der Säuren und des Chlors. Sie gestatten, eine erhöhte Stromdichte anzuwenden und das Alkali in stärkerer Concentration zu erhalten, als die bekannten Diaphragmen. — Diese porösen Materialien bestehen zum grössten Theil aus Eisenoxyd. — Man stellt sie her, indem man natürliches oder künstliches, reines oder mit anderen geeigneten Stoffen vermengtes und geeignet vorbereitetes Eisenoxyd auf eine Temperatur erhitzt, die zwischen Rothglut und dem Verglasungspunkt der

Masse liegt. Die Natur und die Zahl der fremden Körper, welche man den Eisenoxyden beimischen kann, sind wechselbar; so erhält man ein geeignetes Product aus einer Mischung von 7 Proc. Kieselsäure, 25 Proc. Thonerde, 68 Proc. Eisenoxyd. Die angewendeten Materialien werden so fein als möglich gemahlen und entweder feucht geformt, gedreht u. dgl. oder als halbtrockene Paste verarbeitet, welche man in eine hydraulische Presse bringt. Je nach der Natur dieser Verarbeitung wird die Paste mit plastischen, gummiartigen, schmierigen oder klebrigen Stoffen versetzt.

Vacuumapparat zur Elektrolyse von Lösungen, welche während der Elektrolyse vorzugsweise gasförmige Zersetzungsproducte liefern, von W. Barnes (D. R. P. Nr. 130 049) ist gekennzeichnet durch die combinirte Anordnung von luftdicht verschliessbaren Zersetzungszellen mit selbstthätig den Flüssigkeitsstand in den Zersetzungszellen regelnden, luftdicht geschlossenen Speisevorrichtungen und unterhalb der Zellen angeordneten, ebenfalls luftdicht geschlossenen Behältern zum Auffangen des aus den Elektrodenkammern abfliessenden gebrauchten Elektrolyten in der Weise, dass in diesen Behältern gleichzeitig dasselbe Vacuum erzeugt werden kann, zum Zwecke, die Elektrolyse ununterbrochen und selbstthätig zu gestalten.

Elektrodenschutzvorrichtung. A. Nettl (D. R. P. Nr. 125 882) umhüllt Elektrodenträger mit einer mit einem Längsriss versehenen, an beiden Enden offenen Röhre aus Glas, Thon, Celluloid, Guttapercha o. dgl. Stoffen. Die dabei zur Verwendung kommenden Röhren $g$ (Fig. 176 bis 179) haben der ganzen Länge der Wandung nach einen feinen eingesprengten Riss $r$, welcher in Folge der Elasticität des

Fig. 176. Fig. 177. Fig. 178. Fig. 179.




Materials der Röhre dicht geschlossen gehalten wird. In dieses so vorbereitete Rohr werden behufs Spreizung des Risses zum Einführen der Blechelektrode der ganzen Länge nach zwei Leisten $h$ aus Holz oder anderen, in Flüssigkeiten aufquellenden Stoffen eingeschoben, zwischen welchen sich eine ebenfalls der ganzen Länge nach verlaufende Leiste $l$ aus einem leicht schmelzbaren bez. löslichen Körper, z. B. Wood'scher oder Rose'scher Legirung oder Stearin u. s. w. befindet. — Wird das Rohr $g$ in Wasser gebracht, so findet eine Quellung der Holzleisten statt, welche, wenn die Leisten entsprechend im Rohrinnern anliegen, den

Rohrmantel auseinander zu treiben strebt und dabei den spreizbaren Riss *r* um die Breite einiger Zehntel Millimeter öffnet. Vorausgesetzt ist dabei natürlich, dass die Leiste *l* genügend fest ist, um nicht dem Drucke des quellenden Spreizmittels nachzugeben. Das zu verwendende Platinblech, welches indessen zwischen die aus zwei Theilen bestehende Kupferzuleitung *z* eingelöthet wurde, wird nun vom einen Rohrende aus in den geöffneten Schlitz *r* so eingeschoben, dass die Zuleitung *z* im Innern des Rohres sich befindet und das Platinblech durch *r* herausragt; sodann wird das Ganze in einer passenden Flüssigkeit auf eine solche Temperatur gebracht, dass die Leiste *l* zum Schmelzen kommt. Die im Rohrmantel befindliche Spannung schliesst, sobald Leiste *l* erweicht, sofort den Riss *r*, so dass also das Platinblech dann festgeklemmt ist, während die Kupferzuleitung *z* im Rohrinnern sich befindet und solchergestalt den Angriffen der bei der Elektrolyse sich entwickelnden Gase nicht mehr ausgesetzt ist. Die Spreizmittel *h* können dann leicht entfernt werden. — Bei Verwendung dieser so armirten Anoden werden die Rohre *g* am besten so lang gewählt, dass die Enden *o* durch die Wandungen der elektrolytischen Zelle herausragen. Das aus *o* herausstehende Stück der Zuleitung *z* dient zum Anschlusse an die Stromquelle. Riss *r* kann des besseren Anschlusses wegen noch von innen mit einem entsprechenden Kitte oder einer Gummilösung überstrichen, oder auch durch Verschmelzen geschlossen werden.

Vorrichtung zur Einspannung von Elektroden aller Art in flaschenhalsähnliche Gefässöffnungen von K. W. Fraissinet (D. R. P. Nr. 128 915) ist dadurch gekennzeichnet, dass das mit einem elastischen Ringe umgebene Elektrodenende mittels eines Pressbügels, der lose in den Oesen eines seinerseits in Einstülpungen des Flaschenhalses gelagerten beweglichen Handbügels gelagert ist, beim Niederklappen dieses Handbügels fest in die Gefässöffnung gepresst wird.

Die Isolirmasse für elektrische Leiter von W. Reissig (D. R. P. Nr. 131 992) besteht aus palmatinsaurer Thonerde, allein oder gemischt mit anderen Stoffen.

Herstellung eines Isolirmittels. Nach E. Oehring (D. R. P. Nr. 132 661) werden pflanzliche oder thierische Fette oder Oele mit ungesättigten Säuren vor, während oder nach der Behandlung mit verseifend wirkenden Stoffen mit Oxydationsmitteln behandelt, und die oxydirte Masse wird mit Goudron oder goudronartigen Stoffen anhaltend auf Temperaturen bis zu 200° erhitzt. Die zur Verwendung kommenden Oxydationsmittel können auch durch solche Stoffe (Chlor, Schwefel u. dgl.) ersetzt werden, die sich an die Fettkörper direct chemisch anlagern.

Die Herstellung einer Isolirmasse aus basischem Magnesiumcarbonat, das weniger Kohlensäure als das normale Carbonat ($MgCO_3$) und mehr chemisch gebundenes Wasser als das Carbonat des Handels enthält, geschieht nach E. Rueff (D. R. P. Nr. 131 002) in der Weise, dass man auf calcinirten Magnesit in Gegenwart von Wasser

Kohlensäure in geringerem Maasse einwirken lässt, als zur Bildung des normalen Carbonats erforderlich ist und die Masse auf eine 70° nicht übersteigende Temperatur erhitzt, filtrirt und in Formen presst. Der so gewonnenen Masse wird zweckmässig ein faseriges Material, wie Asbest, Papier, Sägemehl, Pflanzenfaser u. s. w. untergemischt.

Zur Darstellung eines gegen Elektricität isolirenden und zugleich wasserdichten Productes werden nach F. H. Bowden und S. H. Dodd (D. R. P. Nr. 136 623) die bei 260 bis 280° überdestillirenden Theile des Steinkohlentheeröls mit bestimmten Harzen, nämlich Singapore-Kopal, Bastardkopal oder Anime, erhitzt. Um das so erhaltene Product im erforderlichen Grade biegsam zu machen, setzt man ihm ein nicht trocknendes Oel und eine feinpulverige, nicht leitende Mineralsubstanz zu. Als solches Oel kann z. B. Ricinusöl und als Mineralsubstanz Speckstein verwendet werden.

Elektrolytische Darstellung von Fluor. Nach Société Pouleng frères und M. Meslans (D. R. P. Nr. 129 825) sind bei der Herstellung von Fluor drei grosse Schwierigkeiten zu überwinden; nämlich erstens die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure und des Fluors auf die angewendeten Dichtungen, die elektrischen Isolirungen des Apparates; zweitens die Erscheinungen der Gegenelektrolyse, welche eine Folge der metallischen Scheidewände des Apparates sind; drittens der grosse Widerstand des Elektrolyten, wenn man sich einer U-Röhre bedient, in welchem Falle es auch nicht möglich ist, die Oberfläche der Elektroden erheblich zu vergrössern, wenn man eine vollkommene Trennung der gasförmigen Producte von einander erreichen will. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten wird zur Trennung des Anoden- und Kathodenraums von einander ein aus Metall, z. B. Kupfer, hergestelltes Diaphragma angewendet. Das Diaphragma, das unterhalb des Spiegels des Elektrolyten selbstverständlich durchbrochen ausgebildet ist, bildet ein Gefäss, welches die Anode enthält; es steht mit dem positiven Pole der Elektricitätsquelle in Verbindung und bedeckt sich daher bei Einleitung der Elektrolyse sofort mit einer dünnen, isolirenden Schutzschicht unlöslichen Fluormetalls. Durch die Anordnung eines solchen Diaphragmas wird der zuerst genannte Uebelstand, nämlich die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure und des Fluors auf die Dichtungen und Isolirungen des Apparates vermieden; denn die Zwischenwand braucht nicht von der Anode elektrisch isolirt zu werden und die Verbindungen mit der Zwischenwand und den Ablassröhren des Fluorgases können durch Löthung hergestellt werden. Das Fluorgas trifft also auf seinem ganzen Wege nur auf Metall, welches bei Beginn der Elektrolyse mit einer dünnen isolirenden Schutzschicht unlöslichen Fluormetalls bedeckt wird. Nur im Kathodenraum werden Isolirungen angewendet, d. h. in dem Theil des Apparates, wo der Wasserstoff entsteht. Hier aber kann man organische Stoffe, beispielsweise Kautschuk, als Isolirmittel anwenden, welches der Wirkung der Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure gut widersteht. — Die Gegenelektrolyse wird dadurch vermieden, dass sich das

Diaphragma beim Beginn der Elektrolyse sofort mit einer Schutzschicht aus Kupferfluorid bedeckt, die das Diaphragma schlecht leitend macht. Der bei Verwendung eines U-förmig gebogenen Rohres als Zersetzungszelle auftretende grosse Widerstand des Elektrolyten wird durch die vorliegende Einrichtung insofern vermindert, als die Elektroden an jeder Seite dicht an dem Diaphragma angeordnet sind. Die Einrichtung gestattet auch ferner, Elektroden von grosser activer Fläche zu benutzen.

Elektrodenträger mit gekühlter Contactfläche. Nach F. Morani (D. R. P. Nr. 127089) wird die Elektrode *a* (Fig. 180 u. 181) von einem sie durchsetzenden Bügel *b* gehalten, dessen mit Gewinde versehene Enden durch ein Querstück *s* dringen und aufgeschraubte

Fig. 180.

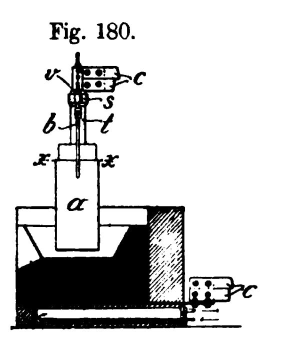
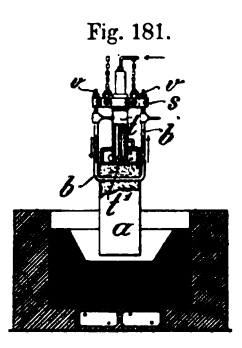



Fig. 181.




Muttern *v* tragen, durch welche der Bügel *b* bei seiner Ausdehnung durch die Wärme nachgezogen werden kann. Das Querstück *s* trägt in seiner Mitte ein als Stromleiter dienendes und mit der Stromleitung *c* verbundenes Rohr *t*, welches an seinem Unterende kastenartig erweitert ist und auf der oberen Fläche *x-x* der Elektrode aufliegt. In Folge Anziehens der Muttern *v* wird das Rohr *t* durch Vermittelung des Bügels *b* fest an die Elektrode *a* angedrückt, so dass eine wirksame Contactfläche *x-x* erzielt wird. Der Uebergangswiderstand an der Contactfläche *x-x* wird noch dadurch verringert, dass dieselbe sowohl von oben als auch von unten gekühlt wird. Das zur Kühlung dienende Wasser wird durch ein das Leiterrohr *t* durchsetzendes dünnes Rohr $t^1$ in die kastenartige Erweiterung des Stromleiters und aus demselben in das Rohr *t* geleitet, von wo es in den hohlen Tragbügel *b* der Elektrode gelangt und diesen durchfliesst, wie es durch Pfeile angedeutet ist. Das Querstück *s* ist in geeigneter Höhe oberhalb der Sohle des Ofens beispielsweise mittels Ketten aufgehängt, und die von dem Bügel *b* gehaltene Elektrode wird im Falle ihrer Abnutzung während des Betriebes durch Nachlassen der Ketten gesenkt.

Der Ofen zur Vorwärmung der Beschickung von A. Minet und A. Neuburger (D. R. P. Nr. 133495) ist unter dem besonderen Gesichtspunkte seiner Verbindung mit Hochöfen entworfen worden, um die heissen Gichtgase in doppelter Weise, einmal durch

Ausnutzung ihrer hohen Eigenwärme und dann durch ihre Verbrennung zur Vorwärmung der in den elektrischen Oefen eingebrachten Beschickung, wo die Stromwärme oder der elektrische Lichtbogen die dritte Wärmequelle bildet, ausnutzen zu können. Zu diesem Zwecke sind an den Längsseiten des eigentlichen elektrischen Ofens *W* (Fig. 182 u. 183) je zwei Kammern *R* und *S* hinter einander angeordnet. Die Wandungen *B* der Kammern *S* sind mit Luftkanälen *V* versehen, deren Pfeifen *U* in die Kammern *S* abblasen, während die heissen Gase in diese Kammern *S* durch die Kanäle *C* oder $C^1$ und die Düsen *O* eintreten. Diese Anordnung gestattet die Ausnutzung von heissen Gasen zum Zwecke der Vorwärmung der Beschickung in mehrfacher Art, je nachdem man höherer oder niedrigerer Temperaturen für das elektrometallurgische Verfahren benöthigt. — Wenn man möglichst hohe Temperaturen im elektrischen Ofen *W* erzeugen und zugleich zur Verminderung von Stromverlusten und Wärmeverlusten das zu behandelnde Gut auf mehr als 1000° vorwärmen will, wird man, die Verbindung des elektrischen Ofens mit einem Hochofen vorausgesetzt, die heissen Gichtgase unmittelbar in die Kammern *R* einströmen lassen. Die Kammern *R* werden hierbei auf etwa 500° erwärmt. Die heissen Gichtgase ziehen dann durch die Kanäle *C* ab und gelangen aus diesen durch die Düsen *O* in die Kammern *S*, wo sie unter Vermittelung der durch die Kanäle *V* zugeführten und dort gleichzeitig vorgewärmten Luft zur Verbrennung gebracht werden. Hierbei steigt die Temperatur in den Kammern *S* auf

Fig. 182.

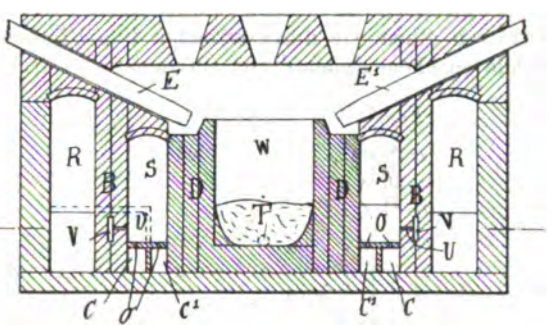
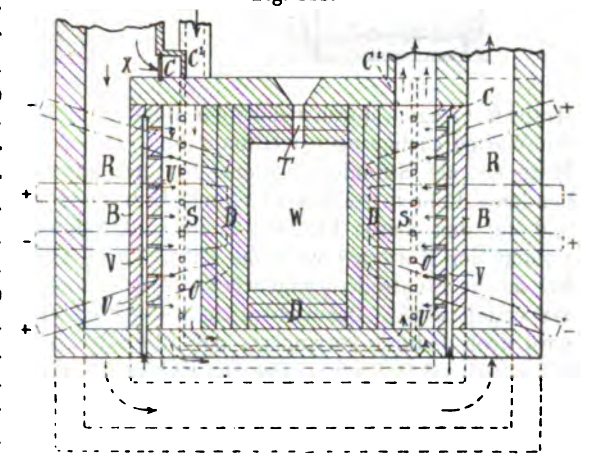


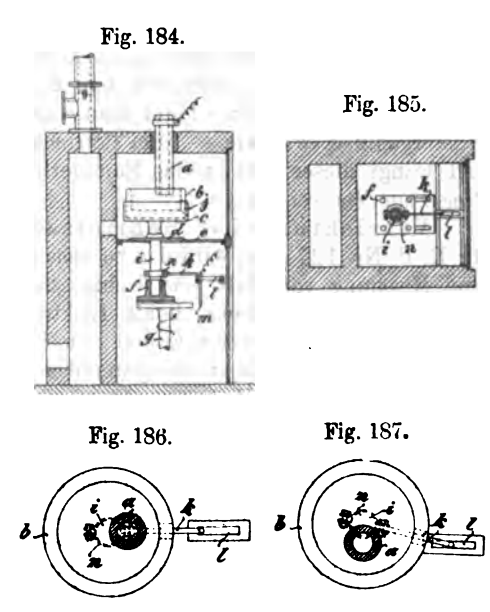

Fig. 183.



etwa 1500°. Für den Fall, wo man Hochofengase nicht zur Verfügung hat, die Dynamomaschine aber durch einen Gasmotor angetrieben wird, lässt man dann die Abgase des Gasmotors durch die Kammern *R* hindurchtreten, und es findet dann ebenfalls eine Erwärmung dieser auf etwa 500° statt. Den Eintritt der nicht mehr brennbaren Abgase in die Kammern *S* verhindert man durch Absperren der Kanäle *C* vermittels des Schiebers *X*. Um aber trotzdem die Kammern *S* auf eine höhere Temperatur zu bringen, leitet man durch die Kanäle $C^1$ Leuchtgas, Wassergas u. s. w., wie es zum Betriebe des Gasmotors benutzt wird, und bringt dieses Gas in den Kammern *S* in der oben beschriebenen Weise zur Verbrennung.

Vorrichtung für Schmelzarbeiten. Nach E. Grauer (D. R. P. Nr. 127 833) wird das zu behandelnde Material, beispielsweise eine Mischung von Kalk und Kohle zur Herstellung von Calciumcarbid, durch die obere, hohle Elektrode der unteren Elektrode zugeführt bez. in den Zwischenraum zwischen beiden Elektroden gebracht, während die obere Elektrode gegenüber der unteren, oder die untere Elektrode gegenüber der oberen beständig in wagrechter Richtung mit einer regelbaren Geschwindigkeit verschoben wird. Dabei beschreibt jeder einzelne Punkt der oberen bez. unteren Elektrodenfläche für sich einen durch den Kurbelradius in seiner Grösse bedingten Kreis. Die Länge des Kurbelradius richtet sich nach dem Umfang der oberen Elektrode. Durch diese Bewegung wird die Beschickung in dem Bereich der Lichtbogenzone in einer dem Abstand der Elektroden entsprechend hohen, gleichmässig dicken Schicht ausgebreitet und unterliegt während einer bestimmten, von der Schnelligkeit der Relativbewegung dieser Elektroden abhängigen Zeitdauer der Einwirkung eines unter diesen Umständen nahezu constanten Stromes. Durch diese Arbeitsweise wird der Vortheil erreicht, dass einerseits das zu behandelnde Gut nicht länger als nöthig der Lichtbogentemperatur ausgesetzt wird, und ferner, dass stets nur so viel von der Beschickung in Behandlung kommt, als durch den elektrischen Strom bez. bei der durch diesen erzeugten Temperatur verarbeitet werden kann. Die bei anderen Vorrichtungen vielfach vorkommenden Zersetzungen des bereits gebildeten Carbids können auf diese Weise vermieden werden. Die vorliegende Vorrichtung ist sowohl bei unterbrochenem als auch bei ununterbrochenem Betrieb zu benutzen, indem im ersten Falle durch Heben oder Senken der Elektroden in bekannter Weise Kuchen gebildet werden, oder im zweiten Falle das Schmelzgut abläuft bez. abgestochen wird. — Die untere tiegelförmige Elektrode *b* (Fig. 184 bis 187), welche bei ununterbrochenem Betrieb mit einer Oeffnung *j* zum Ablassen des Schmelzgutes versehen sein kann, liegt auswechselbar in einem Behälter *c*, welcher auf dem Schaft *i* befestigt ist. Letzterer trägt behufs Luftabschlusses eine auf die feste Platte *e* sich stützende Dichtungsscheibe *d* und ruht mit seinem unteren Ende lose in einem Lager *f*. Letzteres ist isolirt und excentrisch auf einer Tragplatte der Welle *g* angeordnet, so dass bei der Umdrehung der

letzteren die Elektrode *b* im Kreise unter der Elektrode *a* herumgeführt wird. Der in dem Lager *f* drehbare Schaft *i* ist mit der Stromzuleitung *k* verbunden, welche einerseits den Schaft *i* mittels einer fest um diesen gespannten Schelle *n* umgreift und andererseits mit ihrem Arm *m* in einer Führung *l* bei der Drehung der Welle *g* hin und her geht. Während bei dieser Anordnung die obere Elektrode stillsteht und die untere sich bewegt, kann das Gegentheil der Fall sein. Die obere Elektrode wird von dem Schaft getragen, den die Schelle federnd umspannt, so dass diesem der Strom nach Art eines Schleifringes zugeführt wird. In diesem Falle kann der Elektrode ausser der Kurbelbewegung um die Welle noch eine Drehbewegung um ihre eigene Achse gegeben werden.


Fig. 184. Fig. 185. Fig. 186. Fig. 187.

Elektrischer Ofen mit metallischem Ofenmantel, dessen eine Elektrode die Ofensohle ganz oder theilweise ausfüllt und sich unterhalb der gegenpoligen, von oben senkrecht in das Ofeninnere hineinragenden Elektrode befindet, von J. Pradon (D. R. P. Nr. 129 779), ist dadurch gekennzeichnet, dass beim Betriebe des Ofens mit Wechselstrom zwecks Herabsetzung der Energieverluste durch Inductionsströme der Arbeitsstrom den Ofenmantel in seiner ganzen Länge durchfliesst und in diesem die entgegengesetzte Richtung als in den Elektroden aufweist, so dass die in dem Mantel und in den Elektroden erzeugten Inductionsströme mit dem die Elektroden und den Ofenmantel durchfliessenden Arbeitsstrom stets gleiche Richtung haben.

Elektrischer Schmelzofen. Nach Société Schneider & Cp. (D. R. P. Nr. 130 599) wird das Schmelzgut durch Inductionsströme, welche in jenem selbst erzeugt werden, erhitzt. Die bisher bekannt gewordenen Oefen dieser Art bestanden aus einem ringförmigen Tiegel *a* (Fig. 190 S. 502), welcher einen Schenkel eines Elektromagneten *b* umschloss, dessen wechselnde Erregung durch einen die Wickelung *c* durchfliessenden und von einer besonderen Dynamomaschine erzeugten Wechselstrom bewirkt wurde. Demgegenüber wird bei dem vorliegenden Ofen die wechselnde Erregung des Elektromagneten *b* (Fig. 189) dadurch hervorgebracht, dass in einer Aussparung desselben ein rotirender

Magnet *k* angeordnet ist, durch dessen Drehung der Kraftlinienfluss in dem Bügel *b* geändert wird, so dass in dem vom Tiegel *a* umschlossenen Schmelzgut *m*, wenn es leitend ist, Inductionsströme hervorgerufen werden. Ist der Magnet *k* ein permanenter Magnet, so ist zum Betrieb des Ofens nur ein Motor erforderlich, ist er dagegen ein Elektromagnet, so bedarf es ausserdem noch eines besonderen Stromerzeugers, um ihn zu erregen. — Fig. 188 zeigt einen Längsschnitt des neuen Ofens mit feststehendem Tiegel nach der Linie *A*-*B* der Fig. 189. Der Tiegel *a* aus feuerfestem, nicht leitendem Stoff ist mit einer Oeffnung *p* und Abstichlöchern *l* versehen, welche vor einem Auslaufbecken angeordnet sind; der Ring *b* besteht aus Eisenlamellen und schliesst den magnetischen Kreis des sich drehenden Feldmagneten, dessen Kern ebenfalls aus Eisenlamellen hergestellt ist. Letzterer ist auf einer Welle *e* befestigt und von der Spule *h* umgeben. Der letztere durchfliessende Erregergleichstrom wird mittels Bürsten *g* auf Schleifringe *t* übertragen. Der Feldmagnet *k* kann auch ein permanenter Magnet sein. Auf die Welle *e*, welche entsprechend zwischen Schmierlagern *r* läuft, ist ein Regulirschwungrad *f* und ein Transmissionsrad *i* gekeilt, welch letzteres von einem beliebigen Motor aus in beliebiger Weise angetrieben wird. Natürlich kann an Stelle des Transmissionsrades die directe Kuppelung mit einer Turbine oder sonst einer Triebkraft treten.

Fig. 188.

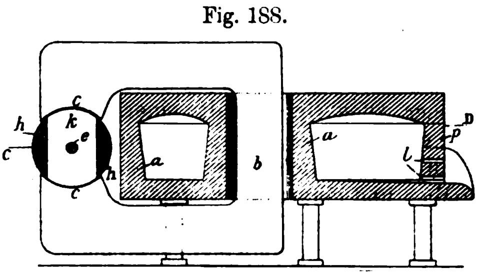
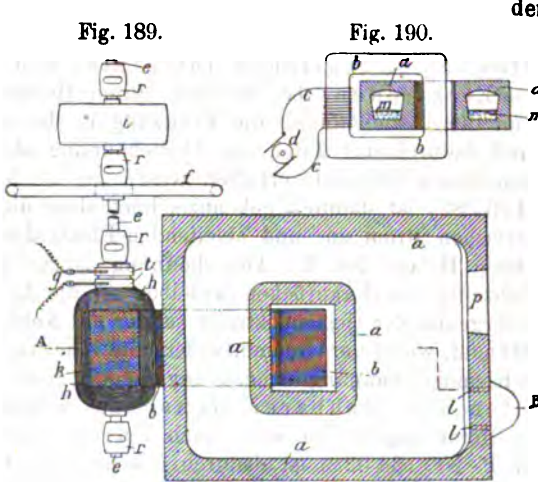



Fig. 189. Fig. 190.




Durch Bestrahlung wirkender elektrischer Ofen mit continuirlicher Beschickung, die an den geneigten Flächen eines Schutzdaches herabgleitet, das den bez. die die Wärme ausstrahlenden elektrischen Lichtbogen überdeckt, von R. C. Contardo (D. R. P. Nr. 127 340) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Schutzdach

in geeignetem Abstand von einem ihm parallelen und nach oben in bekannter Weise in den Beschickungsschacht übergehenden Dach umgeben ist, und dass die zwischen den beiden Dächern herabsinkende und hierbei vorgewärmte Beschickung auf eine muldenartig ausgehöhlte Ofensohle fällt, an welcher sie weiter nach der unterhalb der Lichtbogen befindlichen Schmelzzone gleitet, wobei die Vorwärmung fast bis zur Schmelztemperatur gesteigert wird.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 127 700 ist ein elektrischer, durch Lichtbogenbestrahlung betriebener Ofen in Gestalt einer um ihre Schwingungszapfen drehbaren, geschlossenen Birne, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden durch die hohlen Schwingungszapfen hindurch in den Ofenraum hineinragen und derart durch stopfbüchsenartige Abkühlungsmuffen hindurchgeführt sind, dass die Muffen das Vorrücken und das Zurückziehen der Elektroden in den Schwingungszapfen ebenso wie das Drehen der Zapfen um die Elektroden ermöglichen und den Eintritt von Luft durch die Zapfen verhindern.

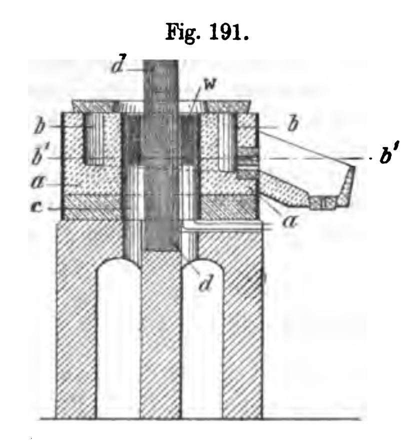
Elektrischer Ofen mit beweglichen und hinter einander geschalteten Elektroden, bei welchem durch Heranrücken einer Elektrode an die Abstichöffnung die Erhitzung in deren Umgebung gesteigert, und dadurch das durch die Abstichöffnung abfliessende Gut im geschmolzenen Zustande erhalten wird, von C. A. Keller (D. R. P. Nr. 129 282) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Bewegung der den elektrischen Strom zu- und ableitenden Elektroden derartig erfolgt, dass beim Heben der der Abstichöffnung zunächst liegenden Elektrode gleichzeitig ein Heranrücken derselben an die Abstichöffnung und ein Niedergehen der Gegenelektrode zu der mit Kohle bedeckten Ofensohle stattfindet, wobei der Gesammtwiderstand innerhalb des Ofens und damit die Klemmenspannung nahezu unverändert bleibt.

Elektrischer Ofen mit drehbarer Ofensohle, welche durch einen elektrischen Motor angetrieben wird, nach Union Carbide Company (D. R. P. Nr. 134 028) ist dadurch gekennzeichnet, dass in Folge Steigens oder Fallens des Betriebsstromes durch einen von diesem abgenommenen Theilstrom ein Schalter in Thätigkeit gesetzt wird, der die Richtung des den Motor durchfliessenden Stromes derart ändert, dass bei genügender Stärke des Betriebsstromes die Elektroden in Folge Vorwärtsdrehung der Ofensohle zu dem noch nicht geschmolzenen Gut gelangen, bei ungenügender Stromstärke dagegen in Folge Rückwärtsdrehung der Ofensohle zu dem bereits in Schmelzung begriffenen Gut zurückgeführt werden.

Elektrischer Ofen, bei welchem die Beschickung durch in derselben erregte Inductionsströme erhitzt bez. geschmolzen wird, und innerhalb des ringförmigen Schmelztiegels ein Eisenkern angeordnet ist, von Gysinge Aktiebolag (D. R. P. Nr. 126 606) ist dadurch gekennzeichnet, dass die von dem inducirenden Strom durchflossene Spule den Eisenkern innerhalb des von dem ringförmigen Schmelztiegel gebildeten Raumes umgibt. Das Mauerwerk *a* (Fig. 191) aus feuerfestem

Stoff weist die ringförmige Rinne *b* zur Aufnahme der Beschickung auf. In dem Innenraum *c* befindet sich ein Schenkel des Magnetrahmens *d* mit der vom inducirenden Wechselstrom durchflossenen Wickelung *w*. Letztere wird durch die den Innenraum *c* von unten nach oben durchstreichende Luft genügend gekühlt.

Fig. 191.




Verfahren zur Herstellung elektrischer Heizkörper aus Metall und einem Nichtleiter, z. B. Kaolin, Thon, Speckstein, Quarz u. dgl., welche beide zu einer formbaren Masse verarbeitet und in die entsprechende Form gebracht werden, von A. Vogt (D. R. P. Nr. 135361) ist dadurch gekennzeichnet, dass behufs Herstellung sehr dichter und harter Heizkörper die fertig geformte Masse beim Brennen zuerst nur so weit erhitzt wird, dass alle oxydirten Metalltheilchen durch das die Masse umgebende Reductionsmittel, z. B. Wasserstoff, unter sorgfältiger Vermeidung von Kohlenstoff reducirt werden, worauf dann der Körper bis auf die Schweisstemperatur des Metalles erhitzt und durch das erfolgende Sintern des Nichtleiters bez. dessen Beimengungen erhärtet und verdichtet wird.

Elektrischer Schmelzofen für hohe Temperaturen von R. Winter (D. R. P. Nr. 133906) ist dadurch gekennzeichnet, dass die den Innenraum des Ofens umschliessenden Heizwände durch neben bez. über einander angeordnete, aus feuerfestem, nicht leitendem Stoff bestehende hohle Stäbchen gebildet werden, welche von den Ofenwänden getragen werden und ihrerseits zum Tragen und zum Isoliren der lose durch sie hindurchgeführten Heizdrähte dienen, so dass sowohl die Stäbchen wie die Heizdrähte sich nach allen Seiten frei bewegen und ausdehnen können.

Elektrischer Heizkörper, welcher in die zu erhitzende Flüssigkeit eingetaucht wird und an einer auf den Rand des Flüssigkeitsbehälters zu legenden Kopfplatte befestigt ist, von A. R. Leask (D. R. P. Nr. 128857) ist dadurch gekennzeichnet, dass die untere Seite der Kopfplatte eine Contactfeder trägt, welche beim Auflegen des Querstückes auf den Gefässrand gegen ein mit der Stromzuleitung oder Stromableitung verbundenes Contactstück gedrückt wird und so erst nach Einführung des Heizkörpers in die zu erhitzende Flüssigkeit den Stromschluss selbstthätig bewirkt.

Heizkörper mit eingepressten, auswechselbaren Heizdrähten von H. Helberger (D. R. P. Nr. 126805) ist dadurch gekennzeichnet, dass der biegsame Heizdraht in Rillen einer Asbestplatte eingelegt, darauf mit

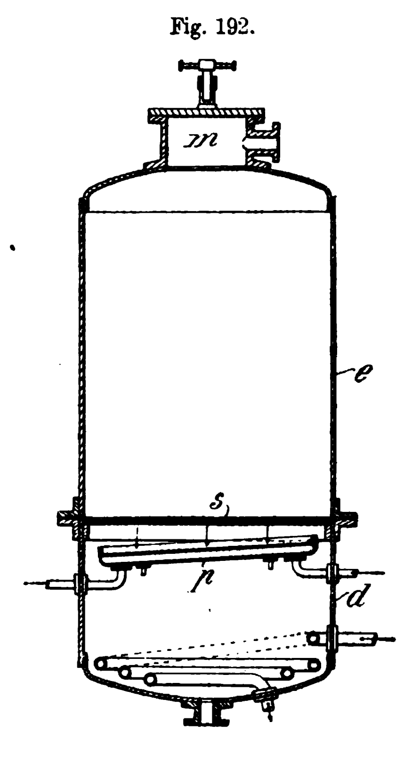
isolirendem Material bedeckt und dann das Ganze einem starken Drucke unterworfen wird.

Elektrischer Heizwiderstand, welcher durch Ausschneiden oder Entfernen einzelner Theile aus einem Metallblech hergestellt ist, von H. Friedenthal (D. R. P. Nr. 128 175) ist dadurch gekennzeichnet, dass durch Umbiegen theilweise ausgeschnittener oder ausgestanzter Blechstreifen oder durch Ausstanzen von Blechstücken ein der Länge nach zusammenhängender Widerstand von mäanderähnlicher Form geschaffen ist, bei welchem schmalere und breitere Streifen abwechseln, um die in den schmalen Streifen erzeugte Wärme durch die breiten Streifen schnell und gleichmässig auf eine grosse Heizfläche zu vertheilen.

## Lösen und Filtriren.

Zerlegbarer Laugebehälter, dessen Wandung durch stellbare Zugbänder zusammengehalten wird, von Chester & Cp. (D. R. P. Nr. 133 306) ist dadurch gekennzeichnet, dass je zwei Wandungsplatten in Längsnuthen eines senkrechten Halters eingreifen, dessen hakenförmig ausgebildete Enden den oberen Rand der Platten und den Boden des Behälters derart umfassen, dass unter Zuhilfenahme eines Dichtungsmittels die Platten mittels Keile gegen den Boden fest abgedichtet werden, während die Abdichtung der senkrechten Fugen in bekannter Weise durch wagrechte stellbare Zugbänder erfolgt.

Fig. 192.




Der Extractionsapparat von J. Merz (D. R. P. Nr. 135 828) besteht aus zwei mit einander lösbar verbundenen Theilen, von denen der obere, durch Mannloch *m* (Fig. 192) beschickbare, unten offene Theil *e*, welcher zur Aufnahme des Extractionsgutes bestimmt ist, von dem unteren Theil (Destillator) *d* leicht abhebbar ist. Theil *d* ist ein heizbares Gefäss, welches zum Auffangen und Abdampfen der Extractlösung dient und dessen sieb- oder rostartige Decke *s* zugleich den Boden für den oberen Theil *e* bildet und zwecks Reinigung der unter derselben be-

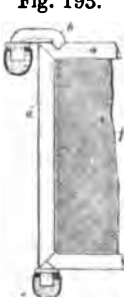
findlichen heizbaren Platte *p* nach Abheben des Extractormantels leicht wegzunehmen ist. Das Abheben kann mittels eines an der Zange des Theiles *e* angreifenden Krahnes durch ein Gegengewicht oder sonstige passende Vorrichtungen bewerkstelligt werden. — Dieses Entleeren kann auch so ausgeführt werden, dass der obere Theil *e* des Apparates fest stehen bleibt und der untere Theil (Verdampfraum) *d* gesenkt wird, so dass das ausgezogene Material frei über den unteren Theil hinwegfallen kann. In beiden Fällen werden die beiden Theile des Apparates mit Hilfe mechanischer Vorrichtungen von einander getrennt, wodurch das behandelte Material freigelegt wird und in Folge dessen leicht und rasch entfernt werden kann.

Verfahren zur Herstellung von zur Bereitung von Lösungen beliebiger Verdünnungsgrade dienenden, mit wirksamen, löslichen Stoffen beladenen Substanzträgern aus porösen, gegen das Lösungsmittel indifferenten Stoffen, von M. Klingebeil (D. R. P. Nr. 135 829) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Imprägnirung der Substanzträger mit einer Lösung der wirksamen Substanz im luftverdünnten Raum bewirkt wird, zum Zweck, eine gleichmässige und höchst feine Vertheilung der wirksamen Substanz in den Trägern und eine mehrmalige Benutzung der beladenen Träger zur Herstellung von Lösungen zu ermöglichen.

Filterstoff wird nach H. Nordtmeyer (D. R. P. Nr. 134 739) hergestellt durch Formen und Brennen eines Gemenges von Kieselguhr und Asbest oder asbestähnlichen Mineralien, gegebenenfalls unter Zusatz organischer Stoffe.

Auswechselbarer rahmenförmiger Filterkörper für Schwemmfilter. Nach Th. Seitz (D. R. P. Nr. 133 185) ist das mit Filtergewebe bezogene Flechtwerk *f* (Fig. 193) des Filterkörpers ist ringsum von einem hohlen Rahmen *a* beliebigen Querschnitts umschlossen, der an mehreren geeigneten Stellen mit Absaugestutzen *b*, *c* versehen ist, um durch den hierdurch erzielten gleichmässigen Abfluss der von aussen durch das Filtergewebe eintretenden Flüssigkeit eine gleichmässig vertheilte Anschwemmung des Filtermaterials auf dem Gewebe zu bewirken.

Fig. 193.



Die Filterpresse von W. Sommer (D. R. P. Nr. 127 381) ist gekennzeichnet durch je unter sich verbundene, über die ganze Breite der die Filtermasse enthaltenden Rahmen und der die Verbindungskanäle zwischen den Hauptkanälen und den Filterkammern enthaltenden Roste sich erstreckende Zu- und Ablaufkanäle, die Vorrathskammern für die zu- bez. ablaufende Flüssigkeit bilden und durch eine grössere Anzahl neben einander liegender Verbindungskanäle mit den Filterkammern in Verbindung stehen, so dass die Filterflächen auf ihrer ganzen Breite gleichmässig und ohne Gegenströmung mit Flüssigkeit beschickt werden können.

Umsteuerungsvorrichtung an Filterpressen für doppelte Filtration. Die Presse von R. Haag (D. R. P. Nr. 132 089) bezieht sich auf solche Filterpressen, in deren Mitte eine festsitzende Kammer eingeschaltet ist, von welcher die zu filtrirende Flüssigkeit den links und rechts liegenden Filterelementen zugeführt wird. Die Umsteuerung ist nun derart eingerichtet, dass sowohl das Hauptzufluss- als das Abflussrohr kurz vor dem Filter gegabelt sind und der Ein- und Abfluss durch Hähne geöffnet oder geschlossen werden kann, während die Zu- und Abflusskanäle beider Filterhälften an die vier Rohrenden angeschlossen werden. Zwei dieser Rohre entgegengesetzter Hälften sind aber unter sich besonders derart verbunden, dass durch Abschluss dieser Verbindung bez. durch Abschluss zweier Hähne des Hauptzuflussrohrs die bereits filtrirte Flüssigkeit bei dem Auslauf aus der einen Filterhälfte in den Einlauf der andern und umgekehrt geleitet werden kann, zu dem Zwecke, ein- und dieselbe Flüssigkeit ohne Aenderung des gemeinsamen Ein- bez. Auslaufs auch durch beide Hälften der Presse stets in derselben Filtrirrichtung wie bei der Einzelfiltrirung durchleiten zu können.

Einrichtung an Filterpressen zum mehrmaligen Filtriren bei nur einmaligem Durchlauf der Flüssigkeit durch die Presse. Nach J. Beierbach (D. R. P. Nr. 132 201) sind die Einfluss- und Ausflusskanäle der Presse durch eine Anzahl Pfropfen aus Gummi u. dgl. in geneigten Abständen in mehrere Abtheilungen getrennt, während die hierdurch abgetheilten Gruppen der Filterelemente durch Blindrahmen begrenzt werden, zu dem Zwecke, die zu filtrirende Flüssigkeit in auf- und niedergehender Circulation sämmtliche Filtergruppen zwecks mehrfacher Filtration durchlaufen zu lassen.

Rotirende Filterpresse mit selbstthätig sich schliessenden und öffnenden Filterkammerdeckeln. Nach E. Wernecke (D. R. P. Nr. 131 464) sind die Filterkammern auf einem rotirenden Rahmen angeordnet, bei dessen Drehung die Verschlussdeckel der Kammern durch das Anstossen gegen feste Anschläge am Gestell der Presse selbstthätig geöffnet und geschlossen werden, und zwar werden die Deckel während des Filtervorganges mittels eines besonderen unter der Einwirkung selbstthätig gedrehter Schrauben stehenden Verschlussstückes dicht auf die Kammern gepresst.

Zum Auswaschen von Filtermasse wird nach H. Reisert (D. R. P. Nr. 134 174) der mittels eines Dampfstrahlgebläses in Kreislauf versetzten Filtermasse im Steigerohr schichtenweise Wasser zugeführt. Das Steigerohr, durch welches die Filtermasse hochgedrückt wird, ist in der Längsrichtung mit Oeffnungen zum Eintritt des Waschwassers versehen. Die Einführung des Wassers kann auch durch ein im Steigerohr angeordnetes, mit Oeffnungen versehenes zweites Rohr erfolgen.

Filtersack mit wagrecht um denselben gelegten Bändern von E. S. Hermes (D. R. P. Nr. 130 100) ist dadurch gekennzeichnet, dass

die den Sack umschliessenden Bänder gegen einander durch senkrechte Streifen gezogen werden, so dass die dazwischenliegenden Theile des Sackes ausgebaucht werden, während das untere conische Ende des Sackes mit den hier angeknöpften Enden der Streifen nach innen und aufwärts gezogen und in dieser Lage mittels eines über den oberen Sackrand gelegten Querstückes, welches mit den nach oben gezogenen Enden der Streifen verbunden ist, gehalten wird.

Die zum Anspannen des Filtersackes dienende Einlage von F. Marcs (D. R. P. Nr. 134 195) besteht aus einem Rahmen, dessen Füllung aus gleichen, parallelen, in zur Stirnebene des Filtersackes senkrechten Ebenen liegenden Wellendrähten mit beiderseitig symmetrisch versetzt herausragenden Wellen besteht, die abwechselnd in dem Rahmen angebracht und befestigt sind, zu dem Zwecke, dem Filtersacke zu beiden Seiten in den Stirnebenen des Filtersackes gleichmässig vertheilte, elastische und abgerundete Stützstellen bei möglichst geringer Verkleinerung der freien Filterfläche zu bieten und das Zusammenkleben der gegenüber liegenden Sackwandungen zu verhindern.

Filter, welches aus einzelnen, durch Rahmen verbundenen Böden besteht und bei welchem die filtrirte Flüssigkeit auf der der Eintrittsstelle gegenüberliegenden Seite des Filters austritt und lose Filtermasse zwischen Sieben gehalten wird, von J. Gillet (D. R. P. Nr. 127 504) ist dadurch gekennzeichnet, dass die zu filtrirende Flüssigkeit innerhalb eines in einem angemessenen Abstande von dem Rande der Rahmen auf den Böden vorgesehenen, durch ringförmige Vorsprünge gebildeten Raumes in die Filtermasse eingeführt wird, zu dem Zwecke, das Aufsteigen des Filtrirgutes an der inneren Rahmenwand ohne Durchdringung der Filtermasse zu verhindern.

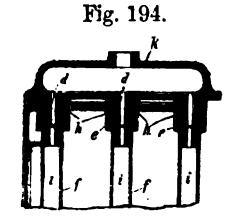
Filterapparat mit selbstthätigem Wechsel der Filter- und Spülperiode. Um nach M. Richter (D. R. P. Nr. 134 554) den Wechsel zwischen der Filter- und Spülperiode selbstthätig herbeizuführen, sind die Rohwasserleitung, das Filtergefäss und die Abflussleitung des Spülwassers an einen Dreiwegehahn angeschlossen, dessen Küken einen Wagebalken mit zwei verschieden schweren Gewichten trägt.

Filter mit Schlammsack von L. Kaufmann (D. R. P. Nr. 127 675) ist dadurch gekennzeichnet, dass zwecks langsamen Oeffnens des Bodens der eine von zwei den Boden tragenden Bügeln nach erfolgter Lösung des andern Bügels den Bodendeckel nur nach und nach frei gibt, indem seine den Deckel unterstützende Schraube auf einer an der Unterseite des Bodens angeordneten Gleitbahn im Maasse ihrer Lösung mit dem Bügel seitwärts gleitet.

Der Filterkörper von Malovich & Cp. (D. R. P. Nr. 132 655) besteht aus einem innen mit Filtermasse (Asbest, Kohle u. dgl.) anzuschwemmenden Geweberohr, welches beiderseits mit Kappen ausgestattet ist, von denen mindestens eine zum Anschluss an einen Zulaufstutzen für die Flüssigkeit und zur Aufnahme eines Füllrohres eingerichtet ist.

Abdichtung für Kammerfilter. Nach O. Fromme (D. R. P. Nr. 130 494) besitzt die Sammelkammer *k* (Fig. 194) conisch geformte durchbohrte Ansätze *d*, welche zwischen sich und der Mündung *e* der Filterelemente *i* Gummiringe *h* derart einpressen, dass diese nicht nur nach oben und unten, sondern auch durch radiale Ausdehnung gleichzeitig das Innere des Filtergehäuses *n*, die Mittelkammer der einzelnen Filterzellen *i* und die Sammelkammer *k* abdichten.

Fig. 194.




Die Filterfläche des Filterkörpers von G. Robinsohn (D. R. P. Nr. 131 465) kann zum langsamen oder schnellen Durchfluss des Filtrates mittels verschiebbarer oder drehbarer Hauben oder Platten vergrössert oder verkleinert werden, zu dem Zwecke, beim Filtriren entweder einen noch unbenutzten Theil der Filterfläche frei zu legen oder einen schon benutzten Theil der Filterfläche von dem dieselbe verstopfenden Schlamm zu befreien.

Pumpe mit Filtereinrichtung, bei welcher kerzenförmige, sogen. Pasteur- oder Berkefeldfilter zur Anwendung kommen, von C. Jost und A. Pell (D. R. P. Nr. 126 958) ist dadurch gekennzeichnet, dass in dem hohl gestalteten, zum Antrieb der Pumpe dienenden Griffhebel, der mit dem Druckstutzen der Pumpe verbunden ist, ein oder mehrere Filterkörper enthalten sind.

Filter für gashaltige Flüssigkeiten in mit unter sich in Verbindung stehenden und in luft- bez. gasdicht abgeschlossenen, stufenweise angeordneten, wagrechten Behältern befindlichen Filterschichten von F. Schay (D. R. P. Nr. 127 177) ist gekennzeichnet durch homogene Filterschichten von zunehmender Dichte und abnehmender Dicke, durch welche die zu filtrirende Flüssigkeit mittels Druckes bei der untersten Schicht beginnend durch alle Filterschichten gedrückt wird, zu dem Zwecke, grosse dauernde Leistungsfähigkeit mit kleinen Filterschichten zu erreichen.

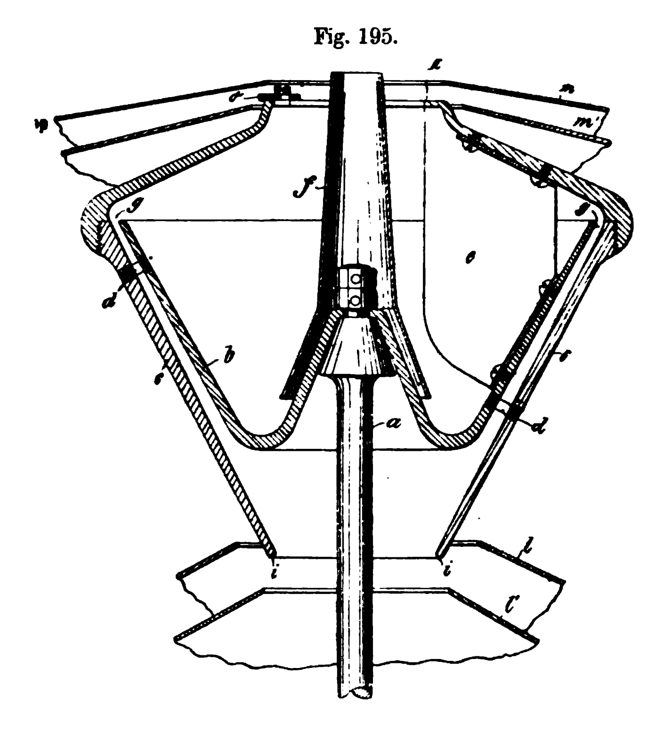
Mit oder ohne Luftabschluss arbeitender Filterapparat zum theilweisen Filtriren von aus Flaschen abzufüllenden Flüssigkeiten von E. Stone (D. R. P. Nr. 130 016) ist dadurch gekennzeichnet, dass oberhalb des Filterapparates ein mit einem Dreiwegehahn versehenes Ventilgehäuse und in dessen oberem Theile ein mit einem drehbaren Stopfen verbundenes Küken angeordnet ist, wobei die mit der zu filtrirenden Flüssigkeit versehene Flasche auf den drehbaren Stopfen aufgesteckt und die Flasche, sowie der Dreiwegehahn so gedreht werden können, dass die zu filtrirende Flüssigkeit je nach dem Grade der Trübung entweder unmittelbar oder durch das Filter hindurch in die untere Flasche gelangt.

Das Verfahren zum Klären von Flüssigkeiten vermittels Leim bez. Gelatine von L. W. Gans (D. R. P. Nr. 135 830) besteht darin, dass man das der Flüssigkeit zugefügte Klärmittel durch

Zusatz eines geeigneten Oxydationsmittels und event. darauf folgendes Erhitzen zum Gerinnen bringt.

Schleudertrommel von G. Weber (D. R. P. Nr. 126 793) ist auf der durch Riemscheiben oder Zahnantrieb anzutreibenden Welle *a* (Fig. 195) befestigt. Auf der Welle *a* ist zunächst das kegelförmig gestaltete Innengefäss *b* befestigt, von welchem wiederum, durch die

Fig. 195.



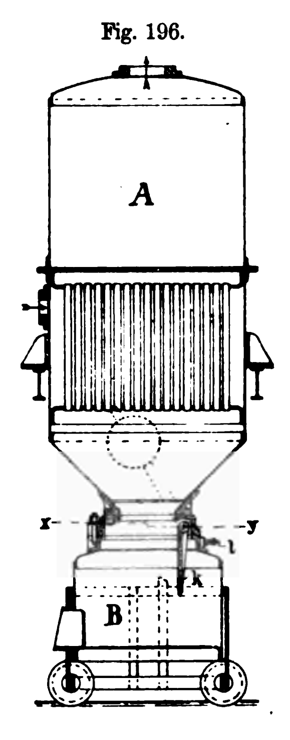

Flügel *e* und Stehbolzen *d* gehalten, das Aussengefäss *c* unterstützt und bewegt wird. Das Aussengefäss *c* besteht aus zwei je einen abgestumpften Kegel bildenden, an ihren weiten Oeffnungen verbundenen Hälften, die oben und unten je eine Oeffnung *k* und *i* besitzen. Das in das Gefäss durch den Trichter eingeführte, aus Flüssigkeit und festen Stoffen bestehende Gemisch wird durch die Einwirkung der Centrifugalkraft geschieden, wobei die festen und specifisch schwereren Bestandtheile nach der Trommelwand hingeführt werden, während die specifisch leichtere Flüssigkeit dem Inneren, also der Achse zustrebt. Die festeren Bestandtheile gleiten an der Wand *b* des Gefässes bis zur Stelle *g*, treten dann über die Kante *g* hinweg und gelangen so in den durch das Gefäss *b* und den Aussenmantel *c* gebildeten Zwischenraum, von wo das Material, durch die Oeffnungen *i* hindurchtretend, zwischen den Deckeln *l* und *l*¹ aufgefangen und von hier an einen geeigneten Ort abgeführt wird. Das

Material selbst wird durch den Trichter *f* eingeführt. Die specifisch leichtere Flüssigkeit tritt über die Kante *k* zwischen die Teller *m* und *m*[1].

## Verdampfen, Destilliren.

Vacuumverdampfapparat. Die neue Construction von C. Heckmann (D. R. P. Nr. 133 660) soll es ermöglichen, das Verdampfen auch nach Entfernung des salzaufnehmenden Wagens fortsetzen zu können. Zu diesem Zweck ist ein von aussen zu bewegendes Abschlussorgan *k* (Fig. 196) angeordnet, welches geöffnet bleibt, so lange sich der Wagen *B* luftdicht unter dem Conus befindet, dagegen geschlossen wird, wenn der Wagen entfernt werden soll. Ein kleiner Lufthahn *l* am Gefäss *B*, der nach Schliessung der Klappe *k* geöffnet wird, bewirkt, dass diese durch den äusseren Luftdruck zuverlässig abgedichtet wird. (Vgl. J. 1899, 1190.)

Fig. 196.




Die Verdampfung von Salzlösungen erfolgt nach R. Sauerbrey (D. R. P. Nr. 125 664) vielfach im sog. offenen Vacuum, einer Anordnung, bei welcher der Verdampfkörper, in dem die Abscheidung der Wasserdämpfe aus der Lauge vor sich geht, mittels eines Fallrohres mit einem offenen Gefäss in Verbindung steht, wobei die auf den Flüssigkeitsspiegel im Verdampfkörper einwirkende Luftleere ein Hochsteigen der Flüssigkeit aus dem unteren offenen Laugenbehälter durch das Fallrohr nach dem Verdampfkörper bewirkt. Für einen continuirlichen Betrieb ist es erforderlich, neben dem Verdampfkörper *v* (Fig. 199 S. 512) mindestens zwei der offenen Gefässe (Salzabscheider) *aa*[1] anzuordnen, um mit dem einen Salzabscheider im Betriebe arbeiten zu können, wenn der andere zwecks Entfernung der abgelagerten Salze, die aus dem Verdampfkörper *v* nach unten sinken oder sich in dem Salzabscheider bei zunehmender Concentration der Lauge bilden, ausgeschaltet worden ist. — Da diese Salzabscheider in die unter bestimmter Luftleere stehende Rohrleitung *b* eingeschaltet sind, so ist es auch erforderlich, sie aus der Leitung nach Wunsch unter luftdichtem Abschluss ausschalten zu können, wozu man sich bisher entsprechender Ventile, Hähne oder Schieber $b^1 b^2$ bedient, deren Handhabung aber bei den vorkommenden grossen Massen für die Rohrleitung (mindestens 200 mm Rohrdurchmesser) schwierig

ist, abgesehen davon, dass die Dichtungsflächen durch Ablagerung von ausgeschiedenen Salztheilen den luftdichten Abschluss oft unmöglich machen. — Es erfolgt nun das Ein- und Ausschalten der Salzabscheider in die Rohrleitung *b* der Verdampfkörperanordnung ohne die Vermittelung von Ventilen o. dgl. lediglich durch eigenthümlich angeordnete und bethätigte Tauchrohre, deren entsprechende Bewegung vollständig selbstthätig vor sich gehen kann. In Fig. 197 u. 198 sind zwei Salzabscheider *a* und

Fig. 197.

Fig. 198.

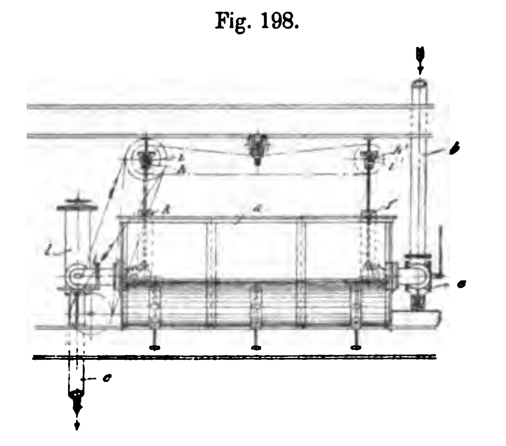
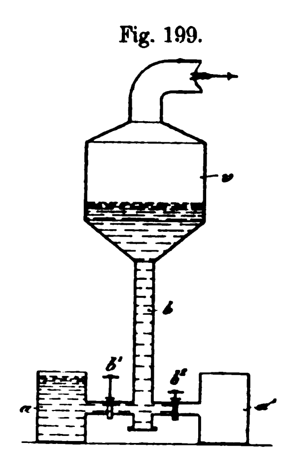


Fig. 199.



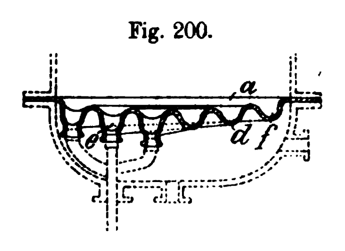
$a^1$ dargestellt, die an das vom Verdampfer kommende Fallrohr *b* angeschlossen sind, während die Leitung *c* den Anschluss der Salzabscheider an den Heizkörper desselben Verdampfers oder eines weiteren Vacuumverdampfkörpers bewirkt. In jedem der Salzabscheider *a* und $a^1$ sind zwei pendelnde Tauchrohre, nämlich in $a^1$ die Rohre *f* und *k* und in *a* die Rohre $f^1$ und $k^1$ angeordnet, und zwar das eine Paar $ff^1$ auf der Zuflussseite, verbunden mit dem Fallrohr *b* und das andere Paar $kk^1$ auf der Abflussseite, verbunden mit der Abflussleitung *c*. Den Anschluss von *f* und $f^1$ an das Rohr *b* vermittelt der Stutzen *e*, den Anschluss von *k* und $k^1$ an das Rohr *c* der Stutzen *l*; in diesen an der Wandung der Salzabscheider befestigten Rohrstutzen sind die Tauchrohre mit einem Kniestück drehbar abgedichtet, so dass das obere Ende hin- und her-

pendeln kann. Die Tauchrohre sind an ihrem oberen freien Ende offen, und sind die an der Zuflussseite liegenden, also $ff^1$, und die an der Abflussseite liegenden Tauchrohre, also $kk^1$, um 90° versetzt zu stellen, oder wenn die Rohre $f$ und $k$ beispielsweise im Salzabscheider $a^1$ vertical stehen, liegen diejenigen $f^1$ und $k^1$ des Salzabscheiders $a$ horizontal. In der gezeichneten Stellung ist der Salzabscheider $a$ im Betriebe. Die Verdampfungsflüssigkeit fliesst aus dem Verdampfkörper nach Fallrohr $b$ und von hier durch das liegende Tauchrohr $f^1$ in den Salzabscheider $a$, von da durch das gleichfalls horizontal liegende Tauchrohr $k^1$ nach der Leitung $c$ ab. Der zweite Behälter $a^1$ ist dabei ausser Betrieb, zum Zwecke, das Salz aus der stark concentrirten Lösung zur Abscheidung zu bringen und zu entfernen. Der Flüssigkeitsdruck in dem mit dem Verdampfkörper in Verbindung stehenden Rohre $b$ bewirkt, dass die Salzlösung in den im Salzabscheider $a^1$ nunmehr in senkrechte Stellung gebrachten Tauchrohre $f$ und $k$ dem herrschenden Vacuum entsprechend in die Höhe steigt und hier einen gleichbleibenden Flüssigkeitsspiegel bildet; d. h. die Flüssigkeit bleibt in dem senkrecht stehenden Rohre in demselben Niveau erhalten, wie dies dem Niveau in dem arbeitenden Salzabscheider während des Betriebes gemäss der im Verdampfkörper herrschenden Luftleere entspricht. Diese in den Tauchrohren $f$ und $k$ stehenbleibende Flüssigkeitssäule bewirkt den völligen Abschluss der ganzen Apparatenanordnung gegen die nicht gewollte Einwirkung des äusseren Atmosphärendrucks, ohne jede Anwendung von Ventilen oder Hähnen in der Rohrleitung. Um aber auch für alle Fälle einen zwangsweisen Abschluss der Leitungen herbeiführen zu können, sind natürlich in den Stutzen $e$ und $l$ Abschlussvorrichtungen vorzusehen, die aber während des regelrechten Betriebes nicht bethätigt zu werden brauchen. — Bringt man die Tauchrohre $f$ und $k$ aus der verticalen in die horizontale Stellung, so sind gleichzeitig die Tauchrohre $f^1$ und $k^1$ aus der horizontalen in die verticale Lage zu drehen, wie dies punktirt gezeichnet ist. Dann befindet sich in gleicher Weise wie beschrieben der Salzausscheider $a^1$ im Betriebe, und in $a$ kann das Salz abgeschieden werden. — Die wechselseitige Bewegung der Tauchrohre kann auf folgende Weise selbstthätig erfolgen: Die Tauchrohre $k$ und $k^1$ sind mit Zugstangen $g$ und $g^1$ verbunden, die ihrerseits an einem Gradführungsklotz $h^1$ angekuppelt sind. In gleicher Weise sind die Tauchrohre $f$ und $f^1$ durch Zugstangen $p$ und $p^1$ mit dem Führungsklotz $h$ verbunden. Die Klötze $h$ und $h^1$ sitzen als Schraubenmuttern je auf einer Gewindespindel $i$ und $i^1$. Der Antrieb der beiden Spindeln $i$ und $i^1$ erfolgt von einer gemeinschaftlichen Welle $d$ aus und, um die erforderliche abwechselnde Hin- und Herbewegung zu erzielen, durch offenen und gekreuzten Riemen in bekannter Weise.

Doppelboden für Abdampfgefässe der Krauschwitzer Thonwaarenfabrik für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 132 403). Die Heizfläche $a$ (Fig. 200 S. 514) ist durch kreisringförmige Ausbeulungen $d$ vergrössert. Um hier ein Abfliessen des

Residuums bez. des Spülwassers zu erreichen, besitzen die ringförmigen Ausbeulungen *d* nach einer Stelle hin Gefälle, von wo aus die Blasenrückstände durch die Stutzen *e* gesondert oder vereinigt (wie in der Zeichnung dargestellt) abgelassen werden. Wie aus Fig. 200 ersichtlich ist, beginnt das Gefälle neben der tiefsten Stelle, an welcher der Stutzen *e* sitzt, und durchläuft den ganzen Umfang des Kreises. Die höchste Stelle des Gefälles hat man deshalb nicht an den zum Auslauf entgegengesetzten Punkt (etwa *f* bei der äussersten kreisförmigen Ausbeulung) gelegt, von welchem dann nach beiden Seiten gleichmässig das Gefälle bis zum Auslauf gehen müsste, weil in diesem Falle eine mehr oder weniger flache Stelle entstehen würde, von welcher das Residuum oder das Spülwasser nicht genügend ablaufen könnte.

Fig. 200.




Apparat zum ununterbrochenen und stufenweisen Destilliren von Flüssigkeiten von Frederking (D. R. P. Nr. 132 577) ist so eingerichtet, dass die rückständige Flüssigkeit nach jeder Abtheilung des Apparates, noch bevor sie in die nächste Abtheilung gelangt, in beliebigen Mengen abgezogen werden kann. Diese Einrichtung ist von Werth für das Destilliren und Concentriren gewisser Flüssigkeiten, z. B. Schwefelsäure, weil man mittels derselben in der Lage ist, ohne das Heizmittel regeln zu müssen, ganz nach Belieben und während des Betriebes dem Apparate 70-, 80-, 90- und nahezu 100proc. Schwefelsäure zu entnehmen, indem man einfach das Ablaufventil der betreffenden Abtheilung, welche die Schwefelsäure in dem gewünschten Grade concentrirt, öffnet, um die benöthigte Menge dem Apparate zu entnehmen. Nach Schluss des Ventils läuft die rückständige Flüssigkeit dieser Abtheilung wieder in die nächste über und wird entweder bis zu einem höheren Grade oder bis zu Ende concentrirt. Fig. 201 zeigt einen Apparat im senkrechten Schnitt, welcher aus thurmartig über einander angeordneten Destillationsapparaten *ABC* besteht, von denen jeder mehrere gewellte oder zickzackförmige Heizkörper *a* bez. *bc* enthält, welche in der Weise gebildet sind, dass starkwandige Heizrohre in Eisen, Blei oder sonst geeignetes Metall eingegossen und so zu einem Körper verbunden sind, dass die in die Heizrohre eingeführte Wärme sich dem umgossenen Metall mittheilt und von diesem an die über die Körper fliessende bez. rieselnde Flüssigkeit abgegeben wird, um deren Verdampfung zu bewirken. Diese Berieselungskörper sind derart neben einander angeordnet, dass die zu destillirende, durch perforirte Rohre *d* oder durch einen Ueberlauf eingeführte Flüssigkeit in den zwischen je zwei Heizkörpern verbleibenden schmalen zickzackförmigen Zwischenräumen fein zertheilt herabrieselt, da sie sich über die ganze Fläche der beliebig breiten Heizkörper vertheilt (vgl. den Querschnitt *x-x* Fig. 202). Hierbei gelangt sie wechselweise von einem Heizkörper auf den anderen. Die

**währenddem in der Colonne *A* verdampften flüchtigsten Stoffe werden durch das Saugrohr *e* abgeführt. Die rückständige Flüssigkeit träufelt unten aus der Colonne in Rinnen *r*, die sämmtlich in ein gemeinsames**

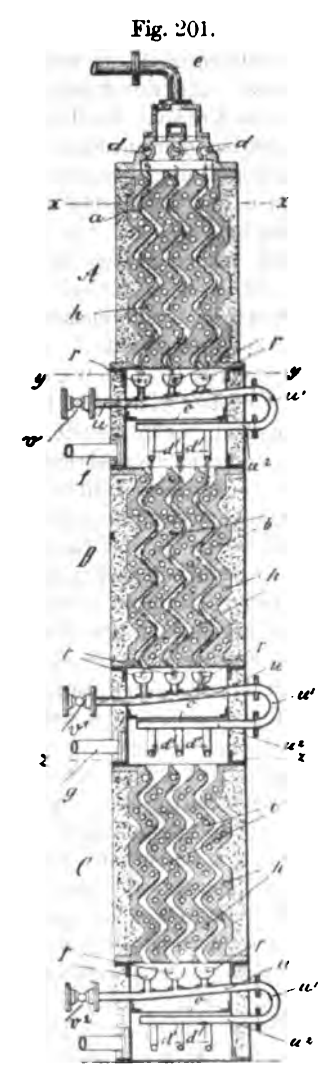
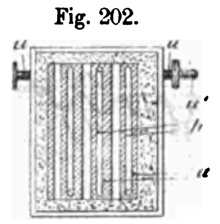
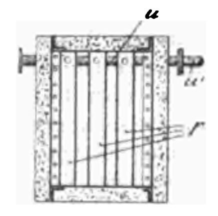
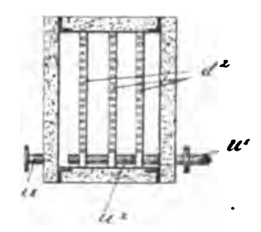


Fig. 201.


Fig. 202.


Fig. 203.


Fig. 204.

Abflussrohr *u* (vgl. auch den Querschnitt *y*-*y*, Fig. 203) ausmünden. Unterhalb dieses gemeinsamen Sammelrohres *u* ist der Colonnenapparat *A* von dem darunter angeordneten Apparat *B* durch einen luft- und wasserdichten Boden *o* getrennt. Das Abflussrohr *u* führt an seiner tiefsten Stelle ins Freie und ist hier mit einem Ventil *v* o. dgl. versehen, mittels dessen es völlig abgesperrt oder mehr oder weniger geöffnet werden kann. Das andere Ende des Abflussrohres *u*, und zwar das höher gelegene, ist durch ein gebogenes Rohr $u^1$ mit einem zweiten Rohr $u^2$ verbunden, welches im Helm des nächsten Destillirapparates *B* horizontal oder nur wenig geneigt liegend angeordnet ist und an welches wieder perforirte

Rohre $d^1$ oder Ueberlaufrinnen angeschlossen sind, aus denen die Flüssigkeit, wieder über die ganze Fläche vertheilt, zwischen die wellenförmigen Heizkörper *b* träufelt, um zwischen denselben herabzurieseln. Die hierbei gewonnenen Destillate werden durch das Rohr *f* abgesaugt. Die rückständige Flüssigkeit der Colonne *b* fliesst nun wieder durch Rinnen *r* in das Rohr *u* dieser Colonne und kann demselben entweder bei $v^1$ entnommen werden, oder sie fliesst, wenn $v^1$ geschlossen ist, durch $u^1 u^2$ bez. durch weitere perforirte Rohre $d^2$ (Fig. 204) in den Helm der nächsten Colonne *C*, und der Vorgang wiederholt sich so lange, als man wünscht, d. h. man kann nach Belieben die Flüssigkeit sämmtliche Abtheilungen des Apparates durchlaufen lassen oder sie schon vorher demselben entnehmen.

Vacuumverdampfapparat aus Hartblei für Weinsäure u. dgl. Nach Ber Klimker (D. R. P. Nr. 126 792) umgibt man den eigentlichen Verdampfer in bekannter Weise noch mit einem Mantel, der gleichfalls evacuirt wird. Da in Folge dessen im Verdampfer wie im Mantel gleicher Druck herrscht, so kann ein Eindrücken, eine Corrosion oder dergl. nicht stattfinden, auch wenn das Innengefäss aus verhältnissmässig dünnem Material hergestellt wird. Bei einer derartigen Anordnung kann aber leicht der Fall eintreten, dass in Folge nachlässiger Ventilstellung oder aus irgend welchen anderen Gründen eine Druckverschiedenheit im Verdampfer und Mantel auftritt, die eine Durchbrechung des Innengefässes und sonstige Störungen zur Folge haben würde. Gegenstand der Erfindung ist nun eine Einrichtung, diesen Mangel zu beseitigen, und zwar geschieht dies in einfacher Weise dadurch, dass man im oberen Theil des Verdampfers eine Platte aus dünnem Blei anbringt, welche bei Druckverschiedenheiten im Mantel und Gefäss zerreisst und einen Druckausgleich herbeiführt. In Fig. 205 ist der Verdampfer im Schnitt dargestellt. *b* ist das eigentliche Verdampfgefäss aus Blei, welches von dem Mantel *a* aus Eisen oder dergl. umgeben wird. Beide Behälter *a* und *b*, welche mit ihren oberen Rändern über einander greifen, werden zusammengehalten und geschlossen mittels des Deckels *c*, der mit Mannloch *m* versehen ist; derselbe trägt ferner die Heizschlangen und einen Ansatzstutzen *e*, der zur Luftpumpe führt. Dieselbe Luftpumpe erzeugt nun durch *e* in *b* und durch das am Boden befindliche Rohr *d* in *a* eine gleiche Luftleere. Im oberen Theile des Bleikörpers *b* ist die Sicherheitsplatte *f* aus dünnerem Blei (etwa 3 mm Dicke) angeordnet. Bei etwaiger Druckdifferenz wird nur diese Platte zerrissen, der Druck gleicht sich aus, und jeder Verlust ist vermieden.

Fig. 205.



Concentrirapparat von L. Engelhorn (D. R. P. Nr. 136 996) ist dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Concentrirbehälter mit einem concentrischen Mantel umgeben und mit diesem derart auf ein weites, eine Vacuumleitung bildendes Rohr aufgesetzt sind, dass die in den Concentrirbehältern gebildeten Dämpfe aus dem oberen Theil der Behälter durch den Zwischenraum zwischen dem Mantel und dem Behälter abgezogen werden, zum Zwecke, die Abnehmbarkeit der Behälterdeckel ohne Demontage der Vacuumleitung zu ermöglichen.

Ringförmige Heizkörper für Verdampfer. Nach A. Neumann (D. R. P. Nr. 131 931) sind die äusseren Flächen des Heizkörpers *a* (Fig. 206) geneigt angeordnet und die Heizrohre *b* in denselben schräg eingestellt und eingewalzt. Denkt man sich die Mittellinien der Heizrohre verlängert, so treffen sie die verlängerte Mittellinie des Heizkörpers. Das Heizmedium tritt durch Stutzen *c* ein und wird abgekühlt bez. condensirt durch Stutzen *d* entfernt. Der in der Mitte gebildete Raum *e* dient zur Circulation. Dieser Körper kann in jeden stehenden, cylindrischen Apparat eingebaut werden und füllt dann den inneren Raum auch so aus, dass die inneren Flächen des Apparates die durch den Heizkörper verursachte Circulation der Flüssigkeit fördern.

Concentration schwerer Laugen. Nach L. Kaufmann (D. R. P. Nr. 136 871) findet beim Eindampfen salzhaltiger Laugen nach Pat. 129 871 eine rasche mechanische Abnutzung der Wandungen statt, wenn man in hyperbolisch oder cylindrisch geformten Gefässen eindampft, da die hier nothwendigen Umfangsgeschwindigkeiten für den Rührer gross sein müssen, und ferner ist eine Separation des Salzes, so lange der Apparat im Betrieb ist, kaum möglich. Wenn man dieses Verfahren auf stark salzhaltige Laugen anwenden will, so müssen langsam gehende Rührer benutzt werden, die eine gleichmässige Vertheilung der Lauge über die gesammte Heizfläche bewirken. Die Heizfläche wird dann zweckmässig als geheizter runder Teller *a* (Fig. 207) ausgeführt, der so geformt ist und nach aussen so ansteigt, dass gegen die in der sich drehenden Flüssigkeit auftretende

Fig. 206.

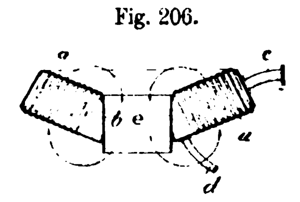
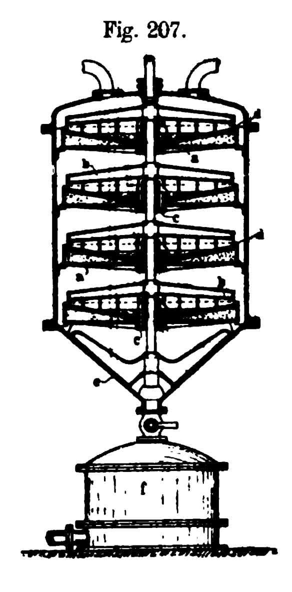



Fig. 207.



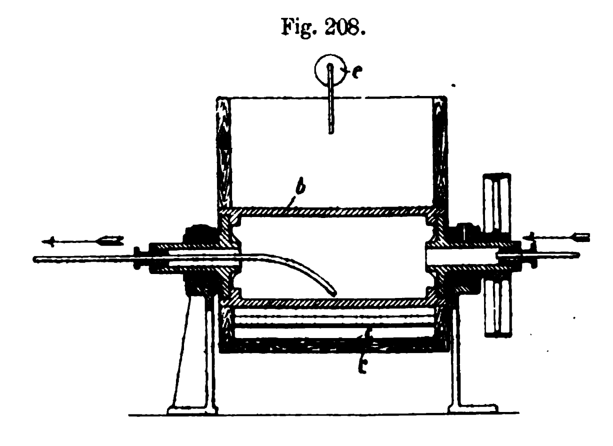
Schleuderwirkung der Gleichgewichtszustand hergestellt wird. — Da für Alkalien solche Teller aus Gusseisen und möglichst aus einem Stück bestehen müssen und daher nur in beschränkten Maassen angefertigt werden können, so ordnet man zur Vergrösserung der Heizfläche eine Reihe solcher Teller über einander an, die durch eine gemeinschaftliche, unter Luftleere gehaltene Haube überdeckt sind, wie Fig. 207 im senkrechten Schnitt darstellt. — Es ist dafür Sorge zu tragen, dass eine dünne Flüssigkeitsschicht mit Sicherheit beibehalten wird, damit sowohl kein Festbrennen der Salze bei zu geringer Flüssigkeitsmenge eintritt, als auch die Leistung durch zu hohen Flüssigkeitsbestand nicht vermindert wird. Zu diesem Zwecke sind am inneren Rande der Teller Ueberläufe *c* angeordnet, um die Flüssigkeit auf constanter Höhe zu halten. Die Rührer *b* sind als Schaber ausgebildet und transportiren das Salz nach dem äusseren Rande der Heizteller, wo es durch einen Auswurf *d* über den Rand hinaus und in den Sammelconus *e* gelangen kann. Durch diese Ueberläufe wird bei mehreren Tellern erreicht, dass der Zufluss nur so geregelt wird, dass der untere Teller eben mit Flüssigkeit bedeckt bleibt. Die dicke, vom unteren Teller ablaufende Lauge gelangt dann zum Sammelconus *e*, mischt sich mit dem Salz und wird dann in bekannter Weise auf ein darunter stehendes Filter *f* abgelassen. — Auf jedem Teller wird eine Sonderung von Salz und Lauge erreicht und dadurch die Leistungsfähigkeit wesentlich vergrössert. — Ferner können bei Anordnung mehrerer Teller die oberen, die mit dünner Flüssigkeit gespeist werden, mit Dämpfen schwacher Spannung, die unteren mit Dämpfen höherer Spannung und der letzte mit der Maximalspannung geheizt werden. Dadurch wird naturgemäss eine grosse Ersparniss erzielt, da z. B. bei alkalischen Laugen im Vacunm mit Abdampf eine Concentration von 50° B. erreicht werden kann, so dass nur für die weitere Concentration Dampf höherer Spannung zur Anwendung gebracht werden muss.

Apparat zum Eindicken von klebrigen Flüssigkeiten mittels geheizter Walzen und gegen dieselben streichendem Abstreicher von Wirth & Cp. (D. R. P. Nr. 132 404) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Flüssigkeitszu- und Abfluss an den entgegengesetzten Stirnseiten der Walze erfolgt, und dass gleichzeitig ein Schaber in der Weise an der Walze angeordnet ist, dass das abgenommene Material wieder in die Mulde zurückfallen muss, zum Zweck, die einzudickende Masse spiralförmig über die Trockenwalze von einem Ende derselben nach dem anderen in einer von der Zuführungsgeschwindigkeit abhängigen Weise zu transportiren.

Apparat zum Eindicken breiiger Massen. Nach Wirth & Cp. (D. R. P. Nr. 136 835) ist in dem Behälter *a* (Fig. 208) eine hohle Walze *b* gelagert, der in bekannter Weise Dampf zugeleitet und aus der das Condensationswasser abgeleitet wird. Die Walze greift durch die Wandung des Behälters hindurch. Der Boden des Behälters besitzt Platten *c*, die um Gelenke derart gelagert sind, dass, sofern das Material

genügend eingedickt ist, das Aufklappen dieser Thüren ein leichtes und rasches Entleeren des Behälters ermöglicht. In dem Apparat ist ein Schaber so gelagert, dass er beständig gegen die Walze *b* schleift, was

Fig. 208.



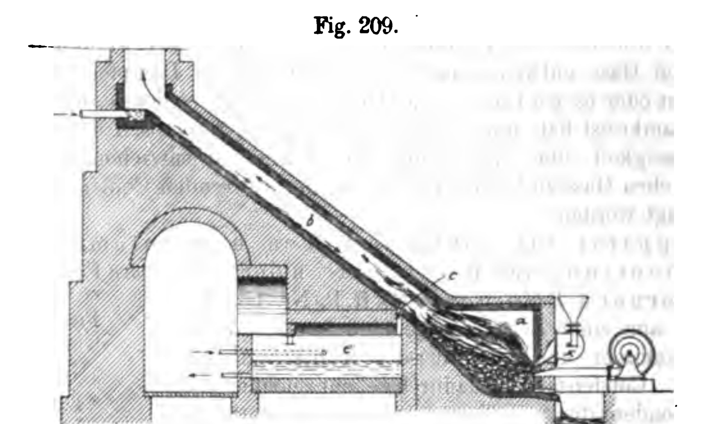

unter Vermittelung eines Hebels und Gegengewichtes *e* erreicht werden kann. Der Apparat wird vollständig mit der einzudickenden Flüssigkeit gefüllt und arbeitet intermittirend in der Weise, dass das Material auf etwa 8 bis 10 Proc. Wassergehalt eingedickt wird, worauf der Apparat entleert wird, um von Neuem mit neuer Flüssigkeit angefüllt zu werden.

Verdampfungsapparat mit ausschwingbaren Heizröhren von D. R. Morison (D. R. P. Nr. 128 902) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Anschluss des Heizröhrenkörpers an die Dampfzuleitung bez. Dampfwasserableitung oder beide zusammen durch eine Muffen- oder Flantschenkuppelung erfolgt, indem die Anschlussröhren oder Kanäle des Heizröhrenkörpers beim Einschwingen des letzteren in Muffen der Dampfzuleitung bez. Dampfwasserableitung oder umgekehrt eingeschoben und durch zweckmässige Verschraubungen oder dergl. gesichert werden.

Ofen zum Eindampfen von brennbare Gase entwickelnden Flüssigkeiten. Nach J. Schwager (D. R. P. Nr. 128 903) wird der Verbrennungsherd *b* (Fig. 209 S. 520) zu einem Feuerherd *a* geneigt angelegt, von diesem aber durch einen Schlitz *c* getrennt, durch welchen die bis dahin noch nicht verdampfte Lösung oder Lauge abfliesst. Der Schlitz *c* wird unten zu einem Becken *e* erweitert, aus welchem die Flüssigkeit immer wieder bis zur höchsten Stelle des Verbrennungsofens gepumpt und dort so vertheilt wird, dass sie die Ofensohle in ihrer ganzen Breite berieselt. Auf diese Weise werden die Flüssigkeitsreste, welche durch den Schlitz *c* zum Becken *e* fliessen, aus diesem so lange wiederholt zur Berieselung des Verbrennungsofens gebracht, bis auch ihr letzter Wasserrest verdampft ist. Will man nun auf dem Herde *a* die Verbrennungsschlacken durch Einwirkung von

Gebläseluft unter entsprechend höherer Temperatur zur Schmelze bringen, ohne den Schlitz *c* anzulegen, dann wird das Schmelzen dadurch verhindert, dass die auf dem Herde nicht verdampfte Flüssigkeit auf den

Fig. 209.



Schmelzherd gelangt, hier verdampft und zu ihrer Verdampfung so viel Wärme verbraucht, dass die Temperatur auf dem Schmelzherde unter den Schmelzpunkt sinkt und der Vorgang auf dem Schmelzherd nur noch eine Fortsetzung der Verbrennung auf dem Verbrennungsherde bildet. Wird jedoch der Verbrennungsherd von dem Schmelzherd durch einen Schlitz *c* unterbrochen, dann fliessen die Flüssigkeitsreste durch den Schlitz *c* zum Becken *e* ab, aus welchem sie, wie angegeben, immer wieder auf den Verbrennungsherd bis zu ihrer vollständigen Verdampfung gefördert werden. Leitet man nun ausserdem immer neue Flüssigkeitsmengen auf den Herd oder auch zuerst in das Becken *e* ein, um sie mit der von dem Verbrennungsherde *b* durch den Schlitz *c* einfliessenden Lauge oder Lösung zu mischen, bevor sie auf den Verbrennungsherd gefördert wird, dann kann man den Betrieb so gestalten und ununterbrochen unterhalten, dass der Verbrennungsherd berieselt und aufwärts von Feuergasen bestrichen wird, welche theils aus der verbrennenden Flüssigkeit selber aufsteigen, theils aus dem Schmelzofen *a* kommen. In diesem wird der Schmelzprocess nicht mehr unterbrochen, weil die auf dem Herde nicht verdampfte Flüssigkeit nicht auf den Schmelzherd gelangt, sondern vorher durch den Schlitz *c* nach dem Sammelbecken *e* abgeleitet wird, so dass über den Schlitz *c* hinweg nur die Verbrennungsschlacken in den Schmelzofen gelangen und hier, wie bezweckt, niedergeschmolzen werden können.

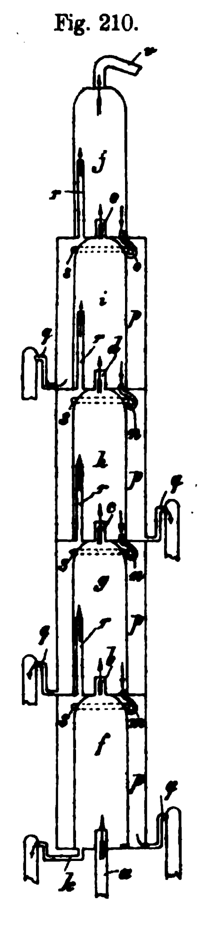
Verdampfungsverfahren von E. Theisen (D. R. P. Nr. 129 737) ist dadurch gekennzeichnet, dass einerseits die zu verdampfende Flüssigkeit in einem Verdampfungsgefäss beliebiger Construction und starker Heizwirkung hoch erhitzt und event. zum Theil

verdampft wird und dass andererseits die hoch erhitzte Flüssigkeit von dem Centrifugalapparat angesaugt, in ihm nach dem Verfahren des Pat. 12 509 theilweise verdampft wird und der unverdampfte Rest in das erste Gefäss zurückläuft, aus welchem der dort entstehende Dampf durch die centrifugirende Wirkung des Centrifugalapparates abgesaugt wird.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 135 549) werden die zugesetzten Gase entweder aus den entweichenden Dämpfen selbst genommen oder es wird hierzu das Heizgas benutzt, welches den Apparat zuerst umkreist hat, um so durch centrifugales Anpressen desselben an die Flüssigkeit ihm seine sämmtliche Wärme zu entziehen, wobei die zusätzlichen Gase in beiden Fällen von der rotirenden Centrifuge selbst angesaugt werden.

Apparat zur continuirlichen und automatischen Fractionirung und Rectification der einzelnen Fractionen von Werner & Pfleiderer (D. R. P. Nr. 135 134) besteht aus einer Serie von je eine innere Condensationskammer und eine äussere Kühlkammer besitzenden Condensatoren, dadurch gekennzeichnet, dass diese Condensatoren in Form einer Säule derart über einander angeordnet sind, dass je eine Röhre von kleinerem Querschnitt, deren innerer Raum die Condenskammer des betreffenden Condensators darstellt, so in eine zweite Röhre von grösserem Querschnitt eingesetzt ist, dass ein zweiter ringförmiger Raum, die Kühlkammer, entsteht, wobei die zwecks successiven Durchlasses der vom Verdampfer kommenden, zu condensirenden Dämpfe mit einander communicirenden Condensationskammern verbunden und am unteren Theile mit die Condensate ableitenden Röhren versehen sind, von welchen die der Condensationskammer des ersten Condensators das Condensat entweder in den Verdampfer zurück- oder als vollendete Fraction abführt, während die übrigen die betreffenden Condensate nach den jedesmal vorhergehenden, mit Ueberlaufrohren für die fertigen Fractionen versehenen Kühlkammern leiten, welche ihrerseits wiederum behufs Ableitung der in ihnen entwickelten Dämpfe durch Rohre (*r*) mit dem jedesmal folgenden Condensator verbunden sind (Patentanspruch!). — Die Condensationskammer *f* (Fig. 210) des ersten Condensators ist durch eine Rohrleitung *a* mit dem Verdampfer, der, weil bekannt, nicht dargestellt ist, verbunden. Die in *f* nicht verflüssigten Dämpfe entweichen durch das Rohr *b*, das Condensat fliesst durch das Rohr *k* in sein Aufnahmegefäss ab, sofern es nicht durch das Dampfzuflussrohr *l* behufs nochmaliger Verdampfung

Fig. 210.



zum Verdampfer zurückgeführt werden soll. Die Condensationskammer wird von der Kühlkammer *p* umgeben; die Rohre *mno* führen das Condensat der Condensationskammer der Kühlkammer des nächstvorhergehenden Condensators zu, wo das Condensat als Kühlmittel wirkt und gleichzeitig rectificirt wird. Das Rohr *r* leitet die Dämpfe von niedrigerem Siedepunkte aus der Kühlkammer in die nächstfolgende Condensationskammer, und das Rohr *q* dient als Ablauf für die rectificirte Fraction. Die an die Condensationskammer *f* sich anschliessenden Condensationskammern sind mit *ghi* bez. *j* und deren Verbindungsrohre mit *bcde* bezeichnet. Die Rohre *mno* und *r* verbinden die Kühlkammern mit den nächstfolgenden Condensationskammern; die behufs Bildung eines Flüssigkeitsverschlusses oder Fanges nach aufwärts abgebogenen Rohre *k* und *q* führen zu Kühlern gewöhnlicher Art, in die die fertigen Fractionen abgegeben werden. — Die Rohre *mno* zur Ueberführung des Condensats aus der Condensationskammer in die vorgängige Kühlkammer sind in letzterer nach aufwärts gerichtet und endigen in ein Rieselrohr *s*, das um die Condensationskammer herumgeführt ist und die Flüssigkeit über die Wandung der Kammer vertheilt. Beabsichtigt man, das Condensat der Condensationskammer des ersten Condensators zur nochmaligen Verdampfung in den Verdampfer zurückzuleiten, so befördert die trichterförmige Ausbildung des Kammerbodens in vollkommenstem Maasse den Abfluss des Condensats sofort nach dessen Entstehen und letzteres wird ohne Verzug durch das Dampfzuflussrohr *l* in den Verdampfer zurückgeführt. — Die in einem Verdampfer beliebiger Art aus dem Ausgangsmaterial erzeugten Dämpfe gelangen durch das Einlassrohr *a* in das die erste Condensationskammer bildende Rohr *f* und weiter durch die Rohre *bcde* in die folgenden Condensationskammern *ghi* bez. *j*; aus letzterer führt das Rohr *v* die die niedrigstsiedende Fraction bildenden Dämpfe in einen gewöhnlichen Kühler. Die in der Condensationskammer *f* des ersten Verdichters gebildete Flüssigkeit läuft entweder als fertige Fraction durch das Rohr *k* ab, oder wird durch das Rohr *l* in den Verdampfer zurückgeleitet. Die in den Condensationskammern *gh* und *i* bez. *j* verflüssigten Dämpfe werden durch die Rohre *m* bez. *n* und *o* in die Kühlkammer *p* des vorgängigen Condensators zurückgeleitet, wo sie, als Kühlmittel dienend, wiederum verdampft und damit rectificirt werden. Die fertigen Fractionen lässt man durch die je einen Fang bildenden Leitungen *q* in die Kühlgefässe beliebiger geeigneter Art abfliessen, wo sie vollständig abgekühlt werden, um dann in geeignete Behälter gefüllt zu werden. Die Dämpfe der niedriger siedenden Bestandtheile der Kühlflüssigkeiten werden in den Kammern *p* nicht wieder verdichtet, vielmehr werden sie durch die Rohre *r* in die Condensationskammer des nächstfolgenden Condensators geleitet, wo sie ursprünglich verflüssigt wurden. Der beschriebene Vorgang wiederholt sich dann fortlaufend.

Destillirapparat von M. H. Palomaa (D. R. P. Nr. 126 327) ist mit Einrichtungen versehen, mit deren Hilfe es bei gewöhnlichen Destillirapparaten möglich ist, eine Auswechselung der Vorlagen bei

Uebergang verschiedener Fractionen bez. Füllung der Vorlagen selbstthätig zu bewirken, und zwar ohne Unterbrechung des Betriebes. Zur Auswechselung der Vorlagen beim Uebergang neuer Fractionen sind im oberen Theil des Destillirapparates Röhrchen mit verschiedenen Metalllegirungen angebracht, durch welche eine Bewegungsvorrichtung für die im Wasser schwimmenden Vorlagen festgehalten wird. Ist nun eine bestimmte Temperatur erreicht, welche dem Schmelzpunkt einer Metalllegirung entspricht, so wird die Bewegungsvorrichtung ausgelöst und in Folge dessen eine neue Vorlage unter die Ausflussöffnung des Destillirapparates geführt. Ist dagegen eine Vorlage gefüllt, so wird die Auswechselung der Vorlagen dadurch bewirkt, dass letztere beim Sinken in dem Wasserbehälter auf ein Hebelsystem einwirken, welches ebenfalls mit der oben erwähnten Drehrichtung in geeigneter Weise verbunden, deren Auslösung und damit die Auswechselung der Vorlagen bewirkt.

Verfahren zur fractionirten Destillation, bei welchem die Destillationsblasen colonnen- oder terrassenartig angeordnet und mit einander durch Ueberläufe verbunden sind, von M. O. Perrier (D. R. P. Nr. 133 562) ist gekennzeichnet durch die gleichzeitige Anwendung von zwischen den Verdampfern und den Condensatoren eingeschalteten, auf abgestufte Temperaturen eingestellten Temperatur- bez. Durchflussreglern und Flüssigkeitsverschlüssen von stufenweise wachsendem Widerstand, welche derart angeordnet sind, dass jede Fraction im Wesentlichen durch den ihrer Temperatur entsprechenden Regler hindurchtritt, zum Zwecke, eine Ueberhitzung der Dämpfe und Vermischung von leichter und schwerer siedenden Dämpfen in den Leitungen und Condensatoren zu vermeiden.

Der Kühler von F. Otte (D. R. P. Nr. 132 576) besteht aus dem äusseren Cylinder *a* (Fig. 211 u. 212) mit dem Einlauf *b* und dem Auslauf *c* für die Kühlflüssigkeit. In dem Cylinder *a* ist ein zweiter Cylinder *d* angeordnet, welcher wellenförmig gestaltet ist und an seiner Unterfläche

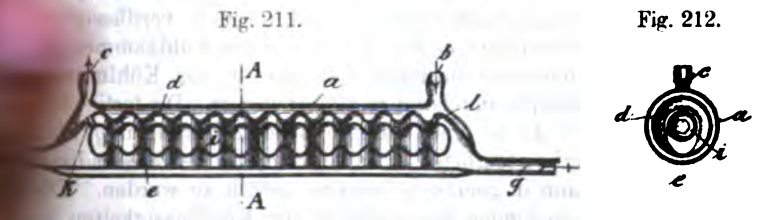



Fig. 211. Fig. 212.

[illegible] Rinne *e* ausläuft. Die Stirnflächen bez. Enden der Cy-[illegible] laufen zusammen und bilden den Eintrittskanal *f* und den [illegible] *g* für den zu condensirenden Dampf. In dem Cylinder *d* [illegible] entsprechend wellenförmig gestaltete Röhre *i* angeordnet, [illegible]iden Enden geschlossen ist und durch die Rohrstutzen *k* [illegible] Cylinder *a* verbunden ist. Der zu condensirende Dampf [illegible] den Cylinder *d* ein und verlässt denselben durch den Kanal *g*,

während die zum Kühlen zur Verwendung gelangende Flüssigkeit bei *b* in den Cylinder *a* eintritt und durch den Rohrstutzen *l* auch in die innere Röhre *i* gelangt. Die Kühlflüssigkeit durchläuft sowohl den Cylinder *a* als wie auch die Röhre *i*, verlässt die letztere wieder durch den Rohrstutzen *k* und den Cylinder *a* durch die Austrittsöffnung *c*. In Folge der wellenförmigen Gestaltung der inneren Flächen des Cylinders *d* und der Röhre *i* stösst sich der zu condensirende Dampf an den einzelnen Rillen bez. Wellen und wird, wie bekannt, sowohl dadurch wie auch in Folge der grösseren Kühlfläche, welche durch diese wellenförmige Gestaltung entsteht, schneller und intensiver abgekühlt. Durch die Ausbildung des Cylinders *d* an seiner unteren Fläche aber als glatte Rinne *e* wird der Vortheil erzielt, dass das sich aus dem condensirten Dampfe absetzende Wasser leicht und schnell abläuft.

Rohrschlangen aus Steinzeug u. dgl. Nach G. Plath (D. R. P. Nr. 132 099) wird die Rohrschlange auf einem besonderen von dem Gebrauchsgestell unabhängigen Gestell gebrannt. Die Rohrschlangen-Auflager *a* (Fig. 213) des Brenngestells können aus einander genommen oder zusammen geschoben werden, zum Zweck, die gebrannte Schlange abnehmen und Schlangen verschiedener Grösse brennen zu können.

Thonkühlschlangen. Um nach J. Löw (D. R. P. Nr. 131 113) den Uebelstand zu vermeiden, dass die mit dem sie haltenden Gestell fest verbundenen Thonkühlschlangen bei unvorsichtigem Erhitzen leicht reissen, hat man versucht, sie lose zu lagern. Dabei ist das Rohr auf Stegen gelagert, und zwar entweder auf festen, d. h. unter sich versteiften, oder auf nicht unter sich versteiften, von einander unabhängigen Stegen.

Fig. 213.

Fig. 214.



Hier wird nun die Loselagerung der Thonkühlschlangen ohne jede Zuhilfenahme von Stegen erreicht, indem der Körper *A* (Fig. 214) aus Thon, Scharmotte u. dgl. mit Einschnitten *a* von beliebiger Form versehen ist, in denen das Rohr *B* um oder in dem Körper lose lagert.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 133 017 ruht die Thonkühlschlange lose in einer anderen Rohrschlange und wird durch diese gestützt.

Der Parobek'sche Scheibenkühler besteht nach C. Schartler (Chem. Ind. 1902, 530) aus scheibenförmigen Hohlkörpern, die durch kurze Rohrstutzen und Muffen zu einem System vereinigt werden. Behufs grösserer Stabilität der einzelnen Scheibenelemente sind diese mit

Circulationsöffnungen versehen, die als Kühlschächte dienen. Ausserdem ist die Oberfläche der Scheiben wellenförmig gestaltet, wodurch die Kühlfläche noch vergrössert wird.

Der ganze Apparat ruht auf einem Traggerüst einfachster Construction mit grösster Stabilität (Fig. 215). In einem Gasrohr mit Fuss sind der Neigung der Scheiben entsprechend Löcher gebohrt, worin mit Filz überzogene Eisenstäbe stecken. Auf diesen Stäben ruhen die einzelnen Scheiben, über welchen sich ebenfalls mit Filz überzogene Stäbe befinden. Ein Scheibenkühler, bestehend aus 7 Scheiben von 65 cm Durchmesser, die mit dem eisernen Gestell eine Gesammthöhe von 90 cm einnehmen, geht in dasselbe Kühlfass wie eine Schlange von 35 mm l. Durchmesser des Rohres und von 90 cm Höhe. Eine derartige Schlange hat eine Kühlfläche von 1,65 qm, gegenüber derjenigen des 7theiligen Scheibenkühlers von 4,64 qm.

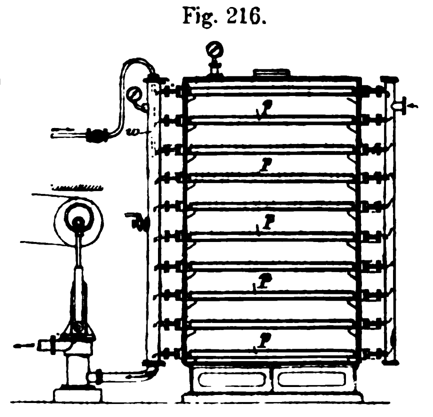
Fig. 215.



## Sonstige Apparate.

Verfahren zur gefahrlosen Trocknung von rauchlosem Pulver und anderen Explosivstoffen. Um nach E. Passburg (D. R. P. Nr. 125078 u. 126829) bei der Anwendung von Dampf zum Beheizen der hohlen Heizplatten *p* (Fig. 216) eine Erwärmung der letzteren über 100° zu vermeiden, wird der Heizdampf mittels Einspritzcondensators *w* condensirt.

Fig. 216.




Vacuumtrockner. Um nach E. A. Lentz (D. R. P. Nr. 127442) ein gleichmässiges Erwärmen der hohlen Heizkästen *d* (Fig. 217 S. 526), welche durch Leitung *b* beheizt werden, zu erreichen, wird ihr Inhalt vor bez.

während des Betriebes durch Rohr *c* hindurch abgesaugt. Diese Ableitung *c* ist mit der Einrichtung *g* zur Erzeugung des Vacuums oder mit dem Vacuumraum *a* selbst durch Rohr *e* bez. *f* abstellbar verbunden, zum Zwecke, ohne besondere Anlage ein Entleeren der Heizkästen *d* durch Absaugen zu ermöglichen.

Ueberhitzer für Flüssigkeiten oder Gase. Nach A. Busse (D. R. P. Nr. 128 714) werden die Flüssigkeiten und Gase in zweifachem Gegenstrom zu den Heizgasen durch den Ueberhitzer geführt. Diese Führung erfolgt so, dass die bei *A* (Fig. 218) eintretende, zu über-

Fig. 217.

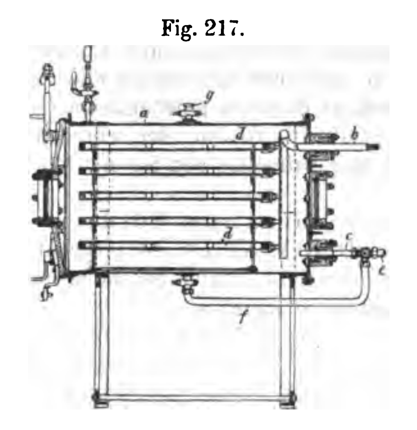
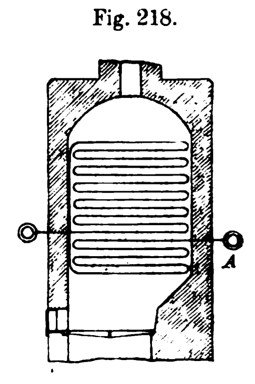


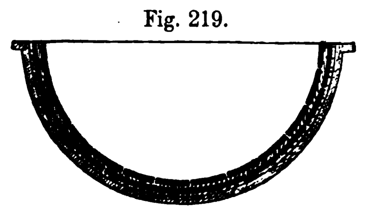

Fig. 218.




hitzende Flüssigkeit in der heissesten Zone des Heizraumes vorerst getrocknet oder vorgewärmt wird, und die Ueberhitzung erst im zweiten Theil der Ueberhitzrohre, die in der kühleren Zone des Heizraumes liegen, stattfindet. Es wird dadurch für möglichste Schonung der Ueberhitzerrohre gesorgt.

Verfahren, Gefässe, Apparate u. dgl. mit einer säurefesten und gegen Hitze widerstandsfähigen Auskleidung zu versehen, wird nach F. W. Lefelmann (D. R. P. Nr. 127 294) in der Weise ausgeführt, dass man zunächst die mit einer säurefesten und gegen Hitze widerstandsfähigen Auskleidung zu versehenden, angerauhten Apparatentheile mit einer Aufkochung von Leinöl und Schwefel bestreicht und auf die so behandelte Metallfläche dann eine Schicht eines Kittes aufträgt, welcher aus einer Mischung von Thon und gekochtem Leinöl, dem man zweckmässig etwas Schwefel zugesetzt hat, besteht. In diese Kittmasse werden alsdann säurebeständige Thonplatten mit rauhen Flächen von etwa 20 mm Dicke fest eingedrückt (Fig. 219). Auf diese Plattenschicht wird dann abermals eine Schicht von dem oben genannten

Fig. 219.



Mörtel oder Kitt aufgetragen, auf die dann in derselben Weise wie vorher eine zweite Lage säurebeständiger Platten derart eingedrückt wird, dass die oberen Platten die Fugen der unteren Plattenschicht, ähnlich wie beim Ziegelverband, gut verdecken. Um eine feste und dauerhafte Verbindung der Auskleidung mit der Gefässwand zu erzielen, werden sodann die ganzen Gefässe bez. Apparate einem Trocken- und Brennprocess unterworfen.

Verfahren zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit eiserner Säurebehälter gegen den Angriff von Säuren der Société anonyme de produits chimiques de Droogenbosch (D. R. P. Nr. 118846) besteht darin, dass man die Gefässe oder die zur Darstellung derselben verwandten Eisentheile unter Luftzutritt bis zum Glühen erhitzt, zu dem Zwecke, auf ihnen eine schützende Oxydschicht zu erzeugen. Das Erhitzen erfolgt in einem gewöhnlichen Glühofen unter Zutritt der Luft bei etwa 800°. Die Bildung der schützenden Decke ist dann sicher erfolgt, wenn die Aufnahme von Sauerstoff etwa 30 bis 40 g auf 1 qm beträgt.

Kolbenlose Pumpe, insbesondere zum Fördern von Säuren u. dgl. Nach F. Clouth (D. R. P. Nr. 131864) beruht die Pumpwirkung auf der Zusammendrückung bez. entsprechenden Formänderung eines elastischen (z. B. Gummi-) Schlauches.

Bei dem Verpackungskorb für Glasballons u. dgl. von V. Zeppezauer (D. R. P. Nr. 125618 u. 128059) wird das zur Aufnahme des Ballons dienende Gitterwerk aus Bandeisen hergestellt.

Vorrichtung zum Athmen in mit Rauch oder schädlichen Gasen erfüllten Räumen. B. Dräger und L. Michaelis (D. R. P. Nr. 132021) empfehlen die Verwendung von verdichtetem Sauerstoff bez. verdichteter Luft. Der Vorrath an hochgespanntem Sauerstoff befindet sich in der Flasche *a* (Fig. 220 u. 221). Durch das Druckverminderungsventil *b* und eine Rohr- oder Schlauchleitung gelangt der Sauerstoffstrom zum Kanal *c*, welcher so klein bemessen ist., dass der Vorrath in der Flasche die beabsichtigte Zeit hindurch mit gleicher Stärke ausströmt. Die auszusaugenden Athmungsgase können die Mündung des Druckkanals umstreichen. Der aus *c* ausströmende Sauerstoffstrom erfasst diese Gase und treibt sie in den Kanal *d*, welcher zu dem Kanal *c* in einem solchen Querschnittsverhältniss steht, dass die Gase mit einem gewissen Druck durch das Verbindungsrohr *e* in den Athmungsraum *i* geworfen werden. Im Rohre *f* wird eine Saugwirkung

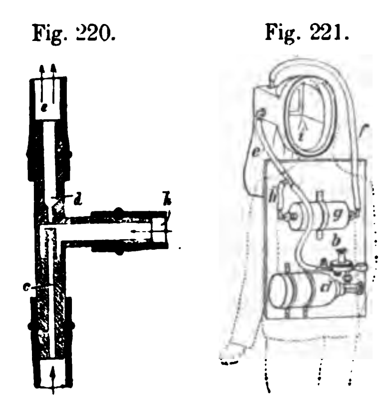


Fig. 220. Fig. 221.

hervorgerufen. Da das Rohr *f* mit dem Luftreiniger *g* und dieser wieder durch die Rohre *h* und *e* mit dem Athmungsraum *i* in Verbindung steht, so werden die der Auffrischung bedürftigen Athmungsgase durch diese Einrichtung stets von Neuem durch den Luftreiniger *g* gesaugt, wobei nach und nach eine Bereicherung der Athmungsluft an Sauerstoff (bis zu 60 Proc.) entsteht.

Löschpapierblätter oder -streifen sind nach H. Lamp (D. R. P. Nr. 137 300) so einzeln mit verschiedenen auf einander einwirkenden Chemikalien getränkt und unter Zwischenlegung neutraler Blätter oder Streifen zusammengelegt und zu einem Ganzen verpackt, dass sie es ermöglichen, die gewünschten Reactionen unmittelbar vor dem Gebrauch in beliebig kleinen Mengen durch Uebergiessen mit Wasser durchzuführen. — Es werden z. B. gleiche Gewichtsmengen von Ferridcyankalien und Ferrosulfat in gleichen Mengen Wasser gelöst und die gleiche Anzahl von Löschpapierbogen mit je einer der Lösungen getränkt und getrocknet; die wechselweise mit neutraler Zwischenlage zusammengepackten Bogen werden nachher in Streifen geschnitten und durch Naht mit einander verbunden, so dass stets genau die für die Reaction (in diesem Falle einen blauen Farbstoff) benöthigten Gewichtsmengen der einzelnen Chemikalien in den Streifen bez. in gleich grossen Abschnitten derselben enthalten sind.

## Neue Bücher[1]).

L. Beck: Die Geschichte des Eisens in technischer und culturgeschichtlicher Beziehung. (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn.)

Die vorliegende 7. Lieferung der 5. Abtheilung dieses empfehlenswerthen Buches enthält hauptsächlich statistische Angaben für die Zeit von 1870 bis 1899.

M. Le Blanc: Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes. (Halle, W. Knapp.) Pr. 6 Mk.

Unter Angabe der umfangreichen Literatur behandelt der Verf., der als hervorragender Fachmann auf diesem Gebiete bekannt ist, die Darstellung des Chroms in musterhafter Weise.

H. Blücher: Auskunftsbuch für die chemische Industrie. 2. Jahrgang. (Wittenberg, Herrosé & Ziemsen.) Pr. 6 Mk.

Auf 1060 Seiten gibt das Buch in alphabetischer Reihenfolge Auskunft über alle Fragen, welche den techn. Chemiker interessiren; das Buch sei daher der Beachtung empfohlen. Zu tadeln ist nur, dass Geschäftsanzeigen in den Text eingedruckt sind.

W. Borchers: Elektro-Metallurgie. 3. Aufl. 1. Abth. (Leipzig, S. Hirzel.)

R. Borrmann: Moderne Keramik. (Leipzig, H. Seemann.)

H. Daneel: Specielle Elektrochemie. 1. Lieferung. (Halle, W. Knapp.) Pr. 3 Mk.

Das Buch verspricht recht gut zu werden.

H. Danneel: Jahrbuch der Elektrochemie für 1901. (Halle, W. Knapp.) Pr. 24 Mk.

Empfehlenswerth.

D. T. Day: Mineral Resources of the United States. Calendar Year 1901. (Washington.)

Die ungemein reichhaltige Zusammenstellung ist für Jeden, der sich für die gewaltig aufstrebende Mineralindustrie Nordamerikas interessirt, unentbehrlich.

A. Ditte: Introduction à l'etude des métaux. (Paris, Société d'édition scientifiques.)

Eine sehr sorgfältige Zusammenstellung aller Eigenschaften der Metalle, welche sonst wohl nirgend zu finden ist.

---

1) Der leichteren Uebersicht wegen werden alle Bücher, welche nicht dem Verf. des Jahresberichtes eingeschickt wurden und die, welche nicht besonders empfehlenswerth sind, lediglich mit Titel angeführt. F. Fischer.

E. Donath: Ueber den Zug und die Controle der Dampfkessel. (Leipzig, F. Deuticke.)

Die kleine Schrift ist Dampfkesselbesitzern zu empfehlen.

Dunbar und K. Thumm: Beitrag zum derzeitigen Stande der Abwasserreinigungsfrage mit besonderer Berücksichtigung der biologischen Reinigungsverfahren. (München, R. Oldenbourg.) Pr. 4 Mk.

K. Elbs: Uebungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate. (Halle, W. Knapp.) Pr. 4 Mk.

Das Buch ist zum Gebrauch in Laboratorien für Chemiker und Elektrochemiker bestimmt und hierfür auch ausgezeichnet geeignet.

C. Elschner: Der Kunstdünger, seine Rohmaterialien, Fabrikation und Verwendung. (Berlin, Selbstverlag.)

Nach den bisherigen Lieferungen zu urtheilen wird das Buch recht gut.

V. Engelhardt: Die Elektrolyse des Wassers, ihre Durchführung und Anwendung. (Halle, W. Knapp.) Pr. 5 Mk.

Die elektrolytische Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff wird sehr eingehend und sachgemäss besprochen. Bei der grossen Bedeutung, welche besonders die Verwendung von Sauerstoff für viele Fabriken haben würde, verdient diese empfehlenswerthe Schrift allgemeine Beachtung.

F. Evers: Der praktische Mineralwasserfabrikant. (Düsseldorf, F. Nanninger.)

K. Farnsteiner, P. Buttenberg und O. Korn: Leitfaden für die chemische Untersuchung von Abwasser. (München, R. Oldenbourg.) Pr. 3 Mk.

Zweckentsprechend und besonders auch Handelslaboratorien zu empfehlen.

Ferd. Fischer: Lehrbuch der chemischen Technologie. (Leipzig, O. Wigand.) Pr. 7 Mk.

Auf 293 Seiten mit 188 Abbildungen gibt Verf. einen kurzen Ueberblick über das Gesammtgebiet der chemischen Technologie. Das Lehrbuch ist wesentlich bestimmt den Studirenden die Repetition zu erleichtern, wird aber auch bereits in der Technik thätigen Chemikern nützlich sein können.

F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie. Bd. 1. (Leipzig, O. Wigand.) L. Gautier hat dasselbe ins Französische übersetzt unter dem Titel

Traité de Chimie industrielle. (Paris, Masson & Cp.)

Dass Gautier in der Vorrede den Verfasser des Handbuches (Fischer) überhaupt nicht erwähnt, ist denn doch eigenartig.

Fischer.

**F. Fischer: Manuel pour l'essai des combustibles et le contrôle des appareils de chauffage. Traduit de l'allemand par L. Gautier. In 18°-jésus, 274 p. avec 54 fig. (Paris, Béranger.)**

Von dem „Taschenbuch für Feuerungstechniker" wird im Herbste die 5. Auflage in Stuttgart erscheinen.

**Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie. 15. Aufl. Bd. 1. (Leipzig, O. Wigand.)**

Die elektrochem. Zft. 1901, 22 schreibt darüber: „Wir können zu unserer Freude constatiren, dass bei der Bearbeitung der neuen Auflage dieses so rühmlich bekannten Werkes unser specielles Fachgebiet, die Elektrochemie, eine ganz besonders sorgfältige Berücksichtigung erfahren hat. Wir finden die Fortschritte derselben unter Zugrundelegung der neuesten Literatur ausführlich dargestellt, wobei in der Wiedergabe des Stoffes ausserdem noch eine Erleichterung des Studiums durch zahlreiche Illustrationen mit grossem Erfolge durchgeführt ist. Die Literatur ist überall möglichst vollständig angegeben, so dass das Werk ein selten vollständiges Compendium darstellt. Auch die nicht die Elektrochemie betreffenden Kapitel sind in der altbewährten Weise bearbeitet, in den Fortschritten der Neuzeit entsprechend ergänzt."

**Ferd. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer und der Flussverunreinigung. 3. Aufl. (Berlin, J. Springer.)**

Urtheile der Zeitschriften: Chemische Revue 1902, 7: „Wir finden in diesem durch wissenschaftliche Gründlichkeit ebenso wie durch anregende Darstellungsweise ausgezeichneten Buche alle Fragen behandelt, die das Wasser mit Rücksicht auf seine häusliche und industrielle Verwendung betreffen."

Pharm. Ztg. 1902 Nr. 47: „Allen Chemikern und Technikern, die sich mit der schwierigen Wasserfrage in irgend einer Form zu beschäftigen haben, wird die Neuausgabe dieses Buches von grossem Nutzen sein."

J. Gasbel. 1902 Nr. 31: „Das Buch enthält eine Fülle werthvollen Materials und kann zur Orientirung über den Gegenstand bestens empfohlen werden."

C. Zucker 1902, 757: „Das Buch bietet eine solche Fülle und Vollständigkeit des Materials, dass es für denjenigen Chemiker und Techniker, der sich mit der leidigen Abwässerfrage beschäftigen muss, ein unentbehrliches Handbuch sein wird."

Oesterr. Bergh. 1902, 507: „In der Neuauflage tritt noch mehr als vordem das warme Interesse für die Industrie hervor."

Z. Bergh. 1902, 76: „Der bekannte Verfasser behandelt im vorliegenden Buche in der ihm eigenen ausführlichen Weise sämmtliche für die Benutzung und Beurtheilung des Wassers wichtigen Fragen. . . . . Das Buch wird sicher für weite Kreise der Industrie sehr willkommen sein."

Thonzg. 1902, 1847: „Das vorliegende Werk, das eine Fülle wissenschaftlichen Stoffes in sich vereinigt und in flotter, schöner Sprache geschrieben ist . . ., können wir jedem Interessenten warm empfehlen."

Glückauf 1902, 1066: „Der Verf., auf dem Gebiete des Wasserversorgungswesens als Autorität bekannt, gibt in der 3. Auflage seines erschöpfenden Werkes viele neue Gesichtspunkte und praktische Winke, alle gestützt auf Analysen. Der Werth der letzteren schrumpft zwar vielfach unter der scharfen kritischen Beleuchtung des Verfassers zusammen. . . . Man sieht aus alledem, dass die überaus klar und verständlich gehaltenen Auseinandersetzungen mit ihrem reichhaltigen Materiale, ihren eingehenden Literaturnachweisen berufen sind, in allen Fragen werthvolle Fingerzeige zu geben."

D. Zucker 1902, 871: „Das inhaltsreiche und vorzüglich ausgestattete Werk ist jeder Fabrik zur Anschaffung zu empfehlen und wird sich auch als Nachschlagebuch sehr nützlich erweisen.“

Der Hydrotekt 1902: „Diese Worte aus berufenem Munde klingen wie ein Evangelium in das Ohr des Hydrotekten, das ihm Erlösung verspricht aus dem Wirrwarr der bisherigen biologischen Sündfluth.“

P. Gerdes: Einführung in die Elektrochemie. (Halle, W. Knapp.)

Diese nach der elektrolytischen Dissociationstheorie bearbeitete Einführung ist für Anfänger beachtenswerth.

K. Grauer: Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre 1861. (Stuttgart, F. Enke.)

E. Haselhoff und G. Lindau: Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch. (Berlin, Gebr. Bornträger.) Pr. 10 Mk.

C. Heidepriem, P. Hosemann, K. Specht und C. Zimmermann: Die Unfallverhütung im Dampfkesselbetriebe. (Berlin, A. Seydel.) Pr. 5 Mk.

R. Hoffmann: Ultramarin. (Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn.) Pr. 4 Mk.

Ausführliche Beschreibung der Gewinnung des natürlichen und Fabrikation des künstlichen Ultramarins. Im zweiten Theil wird dann eingehend die Theorie der Ultramarinverbindungen besprochen. Schliesslich folgt eine Zusammenstellung der Literatur. Es ist das beste Buch, was je über Ultramarin geschrieben wurde.

V. Hölbling: Die Fabrikation der Bleichmaterialien. (Berlin, J. Springer.)

L. Holtz: Die Fürsorge für die Reinhaltung der Gewässer. (Berlin, K. Heymann.)

E. Hotop und H. Wiesenthal: Deutschlands Braunkohle. (Berlin, A. Seidel.) Pr. 2 Mk.

F. C. Huber: Deutschland als Industriestaat. (Stuttgart, J. G. Cotta'sche Buchhandlung.)

Jahrbuch für Acetylen und Carbid, Jahrgang 1901, im Auftrage des deutschen Acetylenvereins herausgegeben von M. Altschul, K. Scheel und J. H. Vogel. (Halle, C. Marhold.) Pr. 10 Mk.

Diese Berichte über die wissenschaftlichen und technischen Fortschritte sind empfehlenswerth.

Ch. Jezler: Die Entwickelung unserer Naturanschauung im 19. Jahrhundert und Friedr. Mohr. (Leipzig, J. A. Barth.) Pr. 1,20 Mk.

Ein beachtenswerther Beitrag zur Geschichte der Chemie.

H. v. Jüptner: Grundzüge der Siderologie. (Leipzig, A. Felix.)

Der vorliegende zweite Theil dieses Buches behandelt den Zusammenhang zwischen thermischer und mechanischer Bearbeitung, Constitution und Eigenschaften der Eisenlegirungen. Die fleissige Arbeit ist besonders Hüttenleuten bestens zu empfehlen.

O. Kausch: Die Herstellung und Verwendung flüssiger Luft. (Weimar, C. Steinert.) Pr. 1,60 Mk.

Empfehlenswerthe Zusammenstellung der entsprechenden Patente und Veröffentlichungen.

M. Kraft: Das System der technischen Arbeit. (Leipzig, A. Felix.)

Die vorliegende 1. Abtheilung behandelt die ethischen Grundlagen der technischen Arbeit in vortrefflicher Weise.

A. Krauss: Eisenhüttenkunde. (Leipzig, G. J. Göschen.)

Mangelhaft.

A. Larson und E. Wallgren: Om Bränntorfindustrien in Europa. (Stockholm, J. Marcus.)

Ausführliche Beschreibung der Torfgewinnung besonders in Schweden.

F. Langguth: Elektromagnetische Aufbereitung. Halle, W. Knapp.)

Durchaus zweckentsprechend.

P. J. Lucht: Anleitung für die Verarbeitung und Verwendung von Portland-Cement unter besonderer Berücksichtigung der Cementwaaren-Fabrikation. 2. Aufl. (Frankfurt, H. Bechhold.) Pr. 2,60 Mk.

E. Meusel: Die Zusammensetzung der chemischen Elemente. (Liegnitz, C. Seyffarth.)

„Diese Schrift will gegenüber den 76 Elementen der Chemie den Beweis für Einheitlichkeit des Stoffs erbringen", so beginnt das Vorwort. Die Absicht ist löblich, aber? . .

A. Minet: Die Gewinnung des Aluminiums und dessen Bedeutung für Handel und Industrie; deutsch von E. Abel. (Halle, W. Knapp.) Pr. 7 Mk.

Die beste Schrift, welche bisher über Aluminium erschienen ist.

G. Müller: Die chemische Industrie in der deutschen Zoll- und Handelsgesetzgebung des 19. Jahrhunderts. (Berlin, R. Gärtner's Verlag, H. Heyfelder.)

Sehr eingehende Bearbeitung aller bez. Fragen und bietet dieses vortreffliche Buch einen werthvollen Beitrag zum Studium der deutschen Wirthschaftsgeschichte.

H. Nissenson: Einrichtungen von elektrolytischen Laboratorien unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse für die Hüttenpraxis. (Halle, W. Knapp.) Pr. 2,40 Mk.

Die besonders für Hütten bestimmte Schrift ist allen elektrolytischen Laboratorien bestens zu empfehlen.

A. J. von Oettingen: J. C. Poggendorff's biographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exacten Wissenschaften, enthaltend Nachweisungen über Lebensverhältnisse und Leistungen von Mathematikern, Astronomen, Physikern, Chemikern, Mineralogen, Geologen, Geographen u. s. w. aller Völker und Zeiten. (Leipzig, J. A. Barth.) Preis für die Lieferung 3 Mk.

Der im Erscheinen begriffene 4. Band umfasst die Jahre 1883 bis 1900; für die Geschichte der exacten Wissenschaften durchaus unentbehrlich.

W. Pfanhauser: Die Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre. (Halle, W. Knapp.) Pr. 7 Mk.

Durchaus sachgemäss.

R. Pfeiffer, B. Proskauer unter Mitwirkung von C. Oppenheimer: Encyklopädie der Hygiene. (Leipzig, F. C. W. Vogel.) Preis jeder Lieferung 2 Mk.

Soweit die bisher vorliegenden Lieferungen erkennen lassen, erscheint hier ein vortreffliches Werk, welches nicht nur den Hygienikern, sondern auch den chemischen Fabriken zu empfehlen ist. Wünschenswerth wäre nur, dass in den weiteren Lieferungen die technische Literatur mehr berücksichtigt würde, als dieses z. B. von Gärtner S. 319 und 320 geschehen ist.

R. Pictet: Zur mechanischen Theorie der Explosivstoffe. (Weimar, C. Steinert.) Pr. 1,6 Mk.

Die kleine Schrift bringt dem Fachmann wenig Neues.

O. Reitmair: Bericht über Phosphat-Düngungsversuche. (Wien 1902.)

Recht beachtenswerth.

H. Rietschel: Leitfaden zum Berechnen und Entwerfen von Lüftungs- und Heizungsanlagen. 3. Aufl. (Berlin, J. Springer.) Pr. 20 Mk.

C. Schnabel: Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde. 2. Aufl. (Berlin, J. Springer.)

Schwartz: Handbuch zur Erkennung, Beurtheilung und Verhütung der Feuer- und Explosionsgefahr chemisch-technischer Stoffe und Betriebsanlagen. (Konstanz, E. Ackermann.)

A. Stange: Einführung in die Geschichte der Chemie. (Münster i. W., Coppenrath'sche Buchhandlung.)

Mangelhaft.

E. Treptow: Die Mineralbenutzung in vor-frühgeschichtlicher Zeit. (Freiberg, Craz & Gerlach.)

E. Victor: Die Cyankalium-Laugung von Golderzen. James Park's „Cyanide process of gold extraction“ frei bearb. (Wien, A. Hartleben.)

H. Wichelhaus: Populäre Vorlesungen über chemische Technologie. (Berlin, G. Siemens.)

Eine musterhafte gemeinverständliche Darstellung! Verf. wendet sich dabei in erster Linie an Juristen, da Fragen, welche nur mit Kenntniss der Technologie zu entscheiden sind, eine grosse Rolle in allen Zweigen der Staatsverwaltung spielen. Das vortreffliche Buch sei der allgemeinsten Beachtung bestens empfohlen. F.

J. Wiesner: Die Rohstoffe des Pfanzenreiches. Versuch einer technischen Rohstofflehre des Pflanzenreichs. 2. Aufl. (Leipzig, W. Engelmann.) Pr. 60 Mk.

Auf 1027 Seiten mit 297 sehr schönen Abbildungen gibt Verf., unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner, eine durchaus empfehlenswerthe Rohstofflehre, welche in keiner technologischen Bibliothek fehlen sollte. Lobenswerth sind auch die sorgfältigen Literaturangaben.

Cl. Winkler: Lehrbuch der technischen Gasanalyse. 3. Aufl. (Leipzig, A. Felix.)

Ausgezeichnet!

O. N. Witt: Die chemische Industrie des deutschen Reiches im Beginne des 20. Jahrhunderts. (Berlin 1902.)

Vorliegende Festschrift zum 25jährigen Jubiläum der Begründung des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands ist in jeder Beziehung vorzüglich.

J. Zellner: Die künstlichen Kohlen für elektrotechnische und elektrochemische Zwecke, ihre Herstellung und Prüfung. (Berlin, J. Springer.)

# Autoren-Register.

# Sach-Register.

# Verzeichniss der Deutschen Reichspatente.

| D. R. P. | Seite |
|---|---|
| 128 830 | 486 |
| 128 857 | 504 |
| 128 862 | 7 |
| 128 863 | 263 |
| 128 864 | 484 |
| 128 902 | 519 |
| 128 903 | 519 |
| 128 915 | 496 |
| 128 917 | 71 |
| 128 918 | 198 |
| 128 919 | 240 |
| 128 925 | 78 |
| 128 957 | 55 |
| 128 999 | 329 |
| 129 008 | 444 |
| 129 013 | 72 |
| 129 032 | 484 |
| 129 034 | 369 |
| 129 039 | 75 |
| 129 040 | 5 |
| 129 042 | 46 |
| 129 063 | 388 |
| 129 077 | 70 |
| 129 078 | 70 |
| 129 103 | 265 |
| 129 197 | 111 |
| 129 200 | 93 |
| 129 206 | 70 |
| 129 207 | 70 |
| 129 208 | 70 |
| 129 210 | 64 |
| 129 211 | 446 |
| 129 212 | 265 |
| 129 226 | 376 |
| 129 230 | 54 |
| 129 282 | 503 |
| 129 284 | 364 |
| 129 286 | 69 |
| 129 287 | 68 |
| 129 294 | 484 |
| 129 324 | 391 |
| 129 327 | 111 |
| 129 328 | 366 |
| 129 329 | 366 |
| 129 335 | 54 |
| 129 336 | 446 |
| 129 337 | 262 |
| 129 353 | 55 |
| 129 416 | 401 |
| 129 424 | 110 |
| 129 425 | 18 |
| 129 437 | 222 |
| 129 481 | 364 |
| 129 488 | 78 |
| 129 490 | 77 |
| 129 518 | 70 |
| 129 519 | 70 |
| 129 522 | 61 |
| 129 580 | 74 |
| 129 582 | 73 |
| 129 584 | 222 |
| 129 607 | 13 |
| 129 609 | 485 |
| 129 680 | 76 |
| 129 737 | 520 |
| 129 779 | 501 |
| 129 825 | 497 |
| 129 861 | 338 |
| 129 862 | 322 |
| 129 864 | 328 |
| 129 870 | 225 |
| 129 871 | 338 |
| 129 889 | 237 |
| 129 896 | 77 |
| 129 900 | 199 |
| 129 928 | 70 |
| 129 969 | 5 |
| 129 991 | 112 |
| 130 016 | 509 |
| 130 049 | 495 |
| 130 074 | 369 |
| 130 076 | 112 |
| 130 100 | 507 |
| 130 118 | 344 |
| 130 124 | 77 |
| 130 127 | 459 |
| 130 153 | 76 |
| 130 179 | 58 |
| 130 192 | 44 |
| 130 258 | 482 |
| 130 288 | 87 |
| 130 291 | 454 |
| 130 298 | 190 |
| 130 304 | 447 |
| 130 311 | 446 |
| 130 314 | 487 |
| 130 330 | 454 |
| 130 345 | 346 |
| 130 350 | 75 |
| 130 351 | 75 |
| 130 359 | 417 |
| 130 387 | 76 |
| 130 403 | 382 |
| 130 412 | 58 |
| 130 456 | 414 |
| 130 460 | 8 |
| 130 486 | 76 |
| 130 487 | 76 |
| 130 493 | 71 |
| 130 494 | 509 |
| 130 501 | 482 |
| 130 510 | 68 |
| 130 523 | 363 |
| 130 599 | 501 |
| 130 602 | 18 |
| 130 604 | 170 |
| 130 608 | 486 |
| 130 635 | 60 |
| 130 657 | 80 |
| 130 666 | 94 |
| 130 687 | 158 |
| 130 688 | 158 |
| 130 709 | 79 |
| 130 710 | 79 |
| 130 727 | 80 |
| 130 781 | 76 |
| 130 822 | 76 |
| 130 826 | 222 |
| 130 919 | 112 |
| 130 927 | 70 |
| 130 947 | 80 |
| 130 948 | 453 |
| 130 960 | 72 |
| 130 963 | 256 |
| 130 996 | 59 |
| 131 002 | 496 |
| 131 013 | 524 |
| 131 026 | 62 |
| 131 027 | 60 |
| 131 055 | 5 |
| 131 056 | 74 |
| 131 057 | 74 |
| 131 059 | 257 |
| 131 096 | 424 |
| 131 097 | 111 |
| 131 102 | 72 |
| 131 103 | 484 |
| 131 104 | 483 |
| 131 109 | 60 |
| 131 159 | 247 |
| 131 166 | 484 |
| 131 230 | 424 |
| 131 231 | 45 |
| 131 291 | 444 |
| 131 292 | 259 |
| 131 314 | 385 |
| 131 347 | 485 |
| 131 398 | 405 |
| 131 410 | 75 |
| 131 414 | 188 |
| 131 415 | 192 |
| 131 419 | 70 |
| 131 438 | 429 |
| 131 464 | 507 |
| 131 465 | 509 |
| 131 466 | 413 |
| 131 501 | 54 |
| 131 502 | 58 |

Leipzig,
Walter Wigand's Buchdruckerei.